

# Optische und Magneto-optische Untersuchungen an zweidimensionalen Übergangsmetall-dichalkogeniden und deren Heterostrukturen

Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Physik  
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

M.Sc. Jan Kuhnert

aus

Frankfurt am Main

Marburg, 2018

Vom Fachbereich Physik der Philipps-Universität Marburg als Dissertation  
angenommen am: 05.10.2018

Erstgutachter: Prof. Dr. Wolfram Heimbrodt  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Heinz Jänsch

Tag der mündlichen Prüfung: 19.10.2018  
Hochschulkennziffer 1180



Schau tief in die Natur, und dann wirst  
Du alles besser verstehen.

---

ALBERT EINSTEIN



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Physikalische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Halbleiter . . . . .	5
2.2	Kristallstruktur . . . . .	6
2.3	Gitterschwingungen . . . . .	8
2.3.1	Ramanstreuung . . . . .	13
2.4	Elektronische Bandstruktur . . . . .	15
2.4.1	Herleitung der Bandstruktur . . . . .	15
2.4.2	Anregungen im Halbleiter . . . . .	18
2.5	2D-Materialien . . . . .	21
2.5.1	Einleitung . . . . .	21
2.5.2	Struktur und mechanische Eigenschaften von Monolagen . . . . .	22
2.5.3	Optische Eigenschaften: Exzitonen und andere geladene Quasiteilchen in TMDs . . . . .	23
2.5.4	Magnetische und chirale Eigenschaften von TMDs . . . . .	29
2.5.5	Heterostrukturen . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Experimentelle Realisierung</b>	<b>35</b>
3.1	Ramanmikroskopaufbau . . . . .	35
3.2	Magnetmessplatz . . . . .	37
3.3	Mikro-Photolumineszenz Mikroskop . . . . .	39
3.3.1	Zeitintegrierte Messungen . . . . .	40
3.3.2	Zeitaufgelöste Messungen (TRPL) . . . . .	41
3.3.3	Zweite Harmonische Messung (SHG) . . . . .	45
3.3.4	Polarisationsabhängige Messungen . . . . .	45
3.4	Probenpräparation . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Einfluss des Substrats auf optische Eigenschaften von WSe<sub>2</sub></b>	<b>49</b>
4.1	Einfluss unterschiedlicher Substrate auf optische Eigenschaften von WSe <sub>2</sub> . . . . .	49
4.1.1	Vorstellung der Proben . . . . .	49
4.1.2	Photolumineszenzspektren . . . . .	50
4.1.3	Ramanmessungen . . . . .	55
4.1.4	Zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen zur Messung des Einflusses einer hBN-Pufferschicht auf dem Substrat . . . . .	59
4.1.5	Hohe Anregungsdichten . . . . .	65

4.2	CVD-gewachsenes WSe <sub>2</sub> auf unterschiedlichen Substraten . . . . .	69
4.2.1	Vorstellung der Proben . . . . .	70
4.2.2	Photolumineszenzspektren . . . . .	71
4.2.3	Unterschiedliche WSe <sub>2</sub> -Stapelfolgen . . . . .	74
<b>5</b>	<b>Einfluss von hBN Einkapselung auf optische Eigenschaften von WSe<sub>2</sub>-Monolagen und Heterostrukturen</b>	<b>85</b>
5.1	Vermessene Proben . . . . .	85
5.2	Einfluss der Position von hBN . . . . .	86
5.2.1	Photolumineszenzspektren . . . . .	86
5.2.2	Ramanmessungen . . . . .	89
5.2.3	Temperaturabhängige Leistungsserien . . . . .	90
5.2.4	Zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen . . . . .	94
<b>6</b>	<b>Magnetfeldabhängige Messungen an TMDs</b>	<b>99</b>
6.1	g-Faktor Bestimmung von WS <sub>2</sub> -Monolagen . . . . .	99
6.1.1	Vorcharakterisierung der Proben . . . . .	99
6.1.2	Temperaturabhängigkeit der WS <sub>2</sub> -Photolumineszenz . . . . .	102
6.1.3	g-Faktor Bestimmung von exzitonen Zuständen in WS <sub>2</sub> . . . . .	108
6.2	g-Faktor Bestimmung von MoSe <sub>2</sub> -Monolagen . . . . .	114
6.2.1	Vorcharakterisierung der Probe . . . . .	114
6.2.2	g-Faktor Bestimmung der exzitonen Zustände in MoSe <sub>2</sub> . . . . .	116
6.3	Kohärenzmessungen an CVD-gewachsenem WSe <sub>2</sub> . . . . .	118
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>125</b>
<b>8</b>	<b>Summary (Chapter 7 in English)</b>	<b>129</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>133</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>164</b>
	<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>167</b>
	<b>Wissenschaftliche Beiträge</b>	<b>169</b>
	<b>Wissenschaftlicher Werdegang</b>	<b>171</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>173</b>

# 1 Einleitung

Halbleiter sind aus unserer heutigen modernen Welt nicht mehr wegzudenken. Sie bilden die Grundlage für jegliche technische Anwendung. Seit der Entwicklung des ersten Transistors im Jahre 1947 durch W. Shockley, J. Bardeen und W. Brattain [1] war der Siegeszug der Halbleiter nicht mehr aufzuhalten. Sie bilden heute sowohl die Grundlage für jedwede Computerarchitektur als auch sind sie aus anderen Gebieten des alltäglichen Lebens nicht mehr wegzudenken. Seit der Entwicklung des ersten Lasers durch Maiman im Jahre 1960 [2] sind sie auch fester Bestandteil der Licht- und LED-Technik [3] oder finden Verwendung in Solarzellen.

Der Hauptteil der heute verwendeten Computerchips basiert auf der Siliziumtechnologie. Die zunehmend schnellere Digitalisierung unserer modernen Welt führt zu immer größeren Anforderungen an Geschwindigkeit und Rechenleistung der Chips. So kommt es nach dem von Gordon Moore, einem der Mitbegründer von Intel, bereits 1965 aufgestellten Gesetz (engl. „Moore’s Law“ [4]) dazu, dass sich die Rechenleistung pro Chipfläche etwa alle zwei Jahre verdoppelt. Diese Erhöhung der pro Chipfläche verfügbaren Rechenleistung wird durch die Integration immer kleinerer Halbleiterstrukturen ermöglicht. Jedoch ist eine weitere Miniaturisierung der Fertigungsprozesse nicht unendlich lange möglich, da spätestens bei Erreichen der physikalischen Grenze (Strukturgröße in der Größe der kovalenten Atomradien) damit Schluss ist.

Mit der zunehmenden Leistung der Chips steigen auch die Anforderungen an den Informationsaustausch zwischen den Chips. Heute geschieht dies elektronisch, doch auch hier kommt man immer näher an die physikalischen Grenzen, da zunehmender Elektronenfluss ebenfalls für erhöhte Wärmeentwicklung sorgt und so thermische Probleme auftreten, weshalb als mögliche Alternative die optische Kommunikation zwischen Chips angedacht ist. Technologisch führt dies jedoch zu großen Herausforderungen, da es aufgrund der indirekten Bandstruktur des Siliziums nicht einfach möglich ist, Licht-emittierende Bauteile auf Siliziumbasis herzustellen. Es werden dennoch immer wieder Versuche unternommen, durch geeignete Prozessierung optische Verstärkung und damit Laser aus Silizium herzustellen [5, 6].

Zur Realisierung der optischen Chip- zu Chip-Kommunikation werden verschiedene Ansätze verfolgt [7]. Einer beruht dabei auf der Suche nach geeigneten Materialien, die eine direkte Bandlücke besitzen, um so die optische Chip- zu Chip-Kommunikation zu ermöglichen und gleichzeitig technologisch auf Silizium gewachsen werden können

[8]. Eine andere Möglichkeit ist die Suche nach neuen Materialien für Elektronikbauteile.

Ein Material, welches dabei große Aufmerksamkeit auf sich zog, ist Graphen. Es handelt sich dabei um zweidimensionale einatomar dicke Schichten aus wabenförmig angeordnetem Kohlenstoff. Diese zweidimensionalen Schichten weisen erstaunliche neue Eigenschaften, verglichen zum dickeren Kohlenstoffkristall (Graphit), auf. Graphen besitzt das Potential, als sehr effizientes Material für die Energieumwandlung in Solarzellen eingesetzt zu werden [9] und somit die siliziumbasierte Technologie zu ersetzen. Viele Forschergruppen weltweit untersuchen Graphen und im Jahre 2010 wurden Konstantin Novoselov und Andre Geim für ihre Arbeiten an Graphen mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet. Auch die europäische Union hat das gewaltige Potential der zweidimensionalen Materialien erkannt und 2013 ein Großforschungsprojekt im Umfang von 1 Mrd. Euro ins Leben gerufen („Graphene Flagship“<sup>1</sup>). Doch wie auch mit Silizium ist es mit Graphen nicht möglich die Chip- zu Chip-Kommunikation auf optischem Weg zu realisieren, da Graphen ebenfalls keine direkte Bandlücke besitzt.

2010 kam es zur Entdeckung der häufig als halbleitendes Graphenpendant bezeichneten zweidimensionalen Übergangsmetalldichalkogenide [10]. Diese, wie auch Graphen zweidimensionalen Strukturen, sind direkte Halbleiter mit außergewöhnlichen optischen und elektrischen Eigenschaften. Durch diese besonderen Eigenschaften sind sie vielversprechende Materialien für die Anwendung in der Photonik [11] oder der Realisierung von neuen Sensoren [12].

Sie weisen eine sehr große Licht-Materie-Wechselwirkung auf. So absorbiert eine Lage bereits bis zu 20 % des einfallenden Lichts [13]. Verantwortlich für die starke Absorption sind die besonders stark gebundenen Exzitonen in diesen Systemen [14, 15]. Die besonderen Eigenschaften, welche im Monolagenfall den Spin der Elektronen mit dem Tal, in dem sie sich befinden, verknüpft, machen diese Materialien zu potentiellen „Spintronik“-Kandidaten. Dieses Kunstwort ist zusammengesetzt aus „Spin“ und „Elektronik“ und beschreibt Bauteile, bei welchen der Informationsfluss nicht über elektrische Ladung, sondern über deren Spineigenschaften erfolgt [16].

Aufgrund der starken Exzitonenbindungsenergie und des zweidimensionalen Charakters der Übergangsmetalldichalkogenide sollte die unmittelbare Umgebung der Materialien einen bedeutenden Einfluss auf die optischen Eigenschaften der Lagen haben. Erste Untersuchungen konnten bereits substratspezifische Effekte feststellen [17], es fehlt jedoch bisher an systematischen Untersuchungen.

Ziel dieser Arbeit war es im ersten Teil, solch eine systematische Untersuchung durchzuführen und durch Anwendung zahlreicher optischer Spektroskopiemethoden (Raman-spektroskopie, Photolumineszenzspektroskopie, Reflektionsspektroskopie) den Einfluss

---

<sup>1</sup><https://graphene-flagship.eu/>

unterschiedlicher Substrate auf die optischen Eigenschaften der Lagen herauszufinden. Aufgrund der besonderen Spin-Tal-Eigenschaften der Übergangsmetalldichalkogenid-monolagen sind Messungen in externen Magnetfeldern gut geeignet, um ein tieferes fundamentales Verständnis der Vorgänge in diesen Materialien zu erlangen. Im zweiten Teil der Arbeit wurden deshalb Untersuchungen in starken externen Magnetfeldern durchgeführt.

Diese Dissertation ist dabei wie folgt gegliedert. In Kapitel 2 werden die grundlegenden physikalischen Grundlagen, die für das Verständnis und die Auswertung der nachfolgenden Messungen notwendig sind, kurz erläutert. Neben physikalischen Grundlagen wird ebenfalls ausführlicher in die Materialklasse der Übergangsmetalldichalkogenide eingeführt.

Es folgt eine Vorstellung aller für die optische Spektroskopie verwendeten Versuchsaufbauten (Kapitel 3) und eine Einführung in die Auswertung der zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen. Zum Schluss dieses Kapitels werden noch die Präparationsmethoden der Proben vorgestellt.

Das erste Auswertungskapitel 4 befasst sich mit dem Einfluss des unterliegenden Substrates auf die optischen Eigenschaften von Wolframdiselenid ( $\text{WSe}_2$ ). Dabei kommen sowohl verschiedene halbleitende Substrate zum Einsatz als auch der Isolator hexagonales Bornitrid (hBN). Der zweite Teil dieses Kapitels befasst sich mit, durch CVD-Wachstum hergestelltem,  $\text{WSe}_2$  und erweitert die Untersuchungen von Monolagen ebenfalls auf Bilagen.

In Kapitel 5 wird der Einfluss einer vollständigen Einkapselung der  $\text{WSe}_2$ -Monolagen mit hBN untersucht. Zudem werden Heterostrukturen aus  $\text{WSe}_2$  und  $\text{MoSe}_2$  mit in die Untersuchung einbezogen.

Das dritte Auswertungskapitel 6 befasst sich mit magnetfeldabhängigen Messungen an  $\text{WS}_2$  und  $\text{WSe}_2$ , um einen tieferen Einblick in die Spinphysik der Monolagen zu bekommen.

Alle Ergebnisse werden in den abschließenden Zusammenfassungskapiteln 7 und 8 auf deutsch bzw. englisch resumiert.



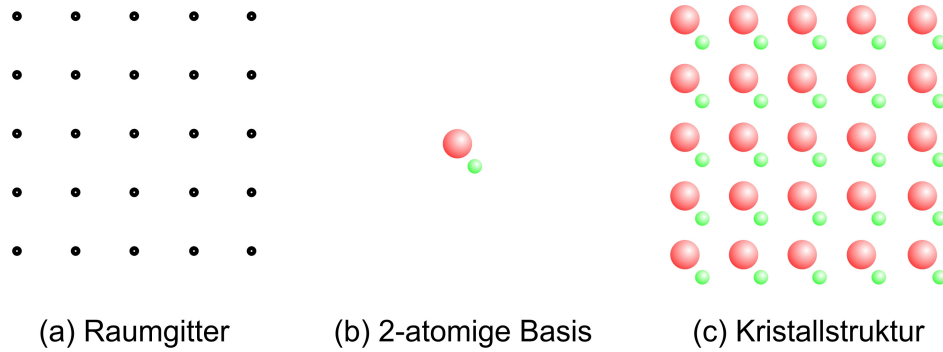


## 2 Physikalische Grundlagen

Im folgenden Grundlagenkapitel soll zunächst kurz auf die physikalischen Besonderheiten von Halbleitern (Kapitel 2.1) eingegangen werden. Für detailliertere Beschreibungen sei hier auf Standardtextbücher über Festkörperphysik oder Halbleiterphysik, wie zum Beispiel die Referenzen [18–21], verwiesen. Einer kurzen Einführung in die Kristallstruktur von Festkörpern (Kapitel 2.2) folgt eine Herleitung der quantisierten Gitterschwingungen, der sogenannten Phononen, und der Standardspektroskopiemethode für Gitterschwingungen, die Ramanspektroskopie (Kapitel 2.3). Anregungen im Halbleiter und die zugrundeliegende Bandstruktur, die zum Verständnis der optisch beobachtbaren Phänomene unabdingbar ist, werden in Kapitel 2.4 vorgestellt. Es folgt eine ausführlichere Einführung in das Gebiet der 2D-Materialien (Kapitel 2.5). Dazu wird die spezielle Klasse der zweidimensionalen Halbleiter am Beispiel der Übergangsmetallchalkogenide vom Typ  $\text{MX}_2$  mit M als Übergangsmetall und X als Chalkogen eingeführt und vertiefender auf deren besondere optische Eigenschaften, wie zum Beispiel Exzitonen, Trionen und die Abhängigkeit des Spins vom Tal im Impulsraum, eingegangen. Abschließend folgt eine Übersicht über die chiralen Eigenschaften und das Verhalten der Materialien in Anwesenheit eines äußeren magnetischen Feldes.

### 2.1 Halbleiter

Die für technologische Anwendungen wichtigste Materialklasse sind die Halbleiter. Die elektrische Leitfähigkeit dieser Materialien erstreckt sich über mehrere Größenordnungen (spezifischer Widerstand bei Raumtemperatur von  $10^{-2}$  bis  $10^9 \Omega\text{cm}$  [18, 19]). Bei sehr kalten Temperaturen ähnelt sie denen guter Isolatoren, während es durch Erhitzen oder gezieltes Dotieren, das heißt Einbringen von Fremdatomen, möglich ist, die Leitfähigkeit fast auf das Niveau der gut leitenden Metalle zu heben. Neben elementaren Halbleitern wie zum Beispiel Silizium oder Germanium gibt es auch viele Verbindungshalbleiter. Zu den bekanntesten binären Verbindungen, das heißt aus zwei Elementen bestehend, gehört Galliumarsenid ( $\text{GaAs}$ ) oder auch Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ). Daneben existieren auch tertiäre (zum Beispiel Aluminium-Gallium-Arsenid) oder quaternäre (zum Beispiel Kupfer-Indium-Gallium-Selenid) Verbindungshalbleiter. Neben anorganischen Halbleitern existieren auch eine Reihe organischer Halbleiterverbindungen wie zum Beispiel Pentacen, Tetracen oder Flavanthron. Die in dieser Arbeit untersuch-



**Abbildung 2.1:** Um eine Kristallstruktur aufzubauen, wird an jeden Gitterpunkt (a) eine (in diesem Fall zweiatomige) Basis (b) angebracht und liefert so die fertige Kristallstruktur (c). In drei Dimensionen ist das Vorgehen analog.

ten Halbleiter sind binäre Verbindungshalbleiter aus Elementen der Übergangsmetalle (Molybdän und Wolfram) und Gruppe sechs Elementen (Schwefel und Selen).

## 2.2 Kristallstruktur

Unter kristallinen Festkörpern versteht man Festkörper, deren einzelne Atome nicht zufällig, amorph, sondern regelmäßig in einer Kristallstruktur angeordnet sind. Kristalle besitzen somit nicht nur eine Nahordnung in der unmittelbaren Umgebung einzelner Atome, sondern auch eine langreichweitige Fernordnung. Mathematisch beschreibend kann man einen Kristall aufbauen durch die Überlagerung zweier Bestandteile: einem Raumgitter und einer Basis. Das Raumgitter beschreibt dabei diejenigen Punkte im Raum, an denen jeweils eine Basis angebracht werden muss, um den kompletten Kristall zu bilden und zu beschreiben. Dies ist exemplarisch in Abbildung 2.1 gezeigt. Der so genannte Translationsvektor  $\vec{R}$  beschreibt nun, wie man von einem beliebigen Gitterpunkt jeden anderen Gitterpunkt im Raum erreichen kann. Er ist wie folgt definiert:

$$\vec{R} = m_1 \vec{a}_1 + m_2 \vec{a}_2 + m_3 \vec{a}_3 \quad (2.1)$$

$m_1$ ,  $m_2$  und  $m_3$  sind hierbei beliebige ganze Zahlen. Die Vektoren  $\vec{a}_1$ ,  $\vec{a}_2$  und  $\vec{a}_3$  nennt man primitive Translationsvektoren. Das von den drei primitiven Translationsvektoren aufgespannte Volumen wird Einheitszelle genannt. Durch Verschieben dieser Einheitszelle ist es möglich den gesamten Raum auszufüllen. Bei der Einheitszelle handelt es sich um eine primitive Einheitszelle, sofern sie genau einen Gitterpunkt enthält. Ein Gitter kann durch Translation (mithilfe des Vektors  $\vec{R}$ ) oder durch andere Symmetrioperationen, wie zum Beispiel Drehung, in sich selbst überführt werden. Unter einer Symmetrioperation versteht man dabei allgemein eine geometrische Operation, die das Gitter in sich selbst überführt und für einen außenstehenden Beobachter, der

das Ausführen der Operation nicht mitbekommt, keinen Unterschied erkennen lässt. Manchmal werden aus diesem Grund auch nichtprimitive Einheitszellen gewählt, die dann auch mehr als einen Gitterpunkt enthalten, es aber deutlich vereinfachen, Kristallsymmetrien zu erkennen und sichtbar zu machen [22]. Es gibt sowohl Gitter mit ein-, zwei-, drei-, vier- als auch mit sechszähligen Symmetrieachsen. Es existieren keine anderszähligen Drehachsen, mit denen es möglich ist, das Gitter in sich selbst zu überführen. Unter Einbeziehung aller möglichen Symmetrieoperationen existieren im Dreidimensionalen 14 unterschiedliche Gittertypen, die nach ihrem Entdecker auch als Bravais-Gitter bezeichnet werden [23]. Diese 14 Gitter ordnet man sieben Kristallsystemen zu. Es gibt monokline, orthorhombische, triklin, tetragonale, kubische, trigonale und hexagonale Kristallsysteme. Die einzelnen Gitter unterscheiden sich dabei in den Bedingungen für die Achsen und Winkel der Vektoren  $\vec{a}_i$ , die die Einheitszelle aufspannen. Sie reichen, angefangen beim hochsymmetrischen kubischen Fall, in dem alle drei Vektoren  $\vec{a}_i$  die gleiche Länge haben und in einem Winkel von genau  $90^\circ$  zueinander stehen, bis zum allgemeinen triklinen Fall, in dem alle drei Vektoren  $\vec{a}_i$  unterschiedliche Länge und unterschiedliche Winkel zueinander haben. Im Rahmen dieser Arbeit besonders interessant ist dabei sowohl das triklone Kristallsystem als auch das hexagonale Kristallsystem, in dem die Materialklasse der Übergangsmetalldichalkogenide kristallisiert [24].

Mithilfe einer Fourier-Transformation ist es möglich, sämtliche zuvor genannte Gitter vom Realraum in sogenannte reziproke Gitter im Impulsraum zu überführen. Dies ist insbesondere hilfreich, um Phänomene wie Beugung oder die in Kapitel 2.4 hergeleitete Bandstruktur zu verstehen. Statt des Gittervektors  $\vec{R}$  wird das reziproke Gitter vom reziproken Gittervektor  $\vec{G}$  aufgespannt. Dieser ist durch folgende Relation definiert:

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (2.2)$$

$h, k, l$  sind dabei Elemente der natürlichen Zahlen  $\mathbb{N}$ . Sind  $\vec{a}_i$  die primitiven Gittervektoren im Realraum, so sind die Vektoren  $\vec{b}_j$  die primitiven Vektoren des reziproken Gitters. Beide Vektoren sind über die folgende Beziehung miteinander verknüpft:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (2.3)$$

$\delta_{ij}$  ist dabei das Kronecker-Delta. Für die drei Basisvektoren des reziproken Raums ergeben sich die folgenden Verknüpfungen zum Realraum:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (2.4)$$

$$\vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (2.5)$$

$$\vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3} \quad (2.6)$$

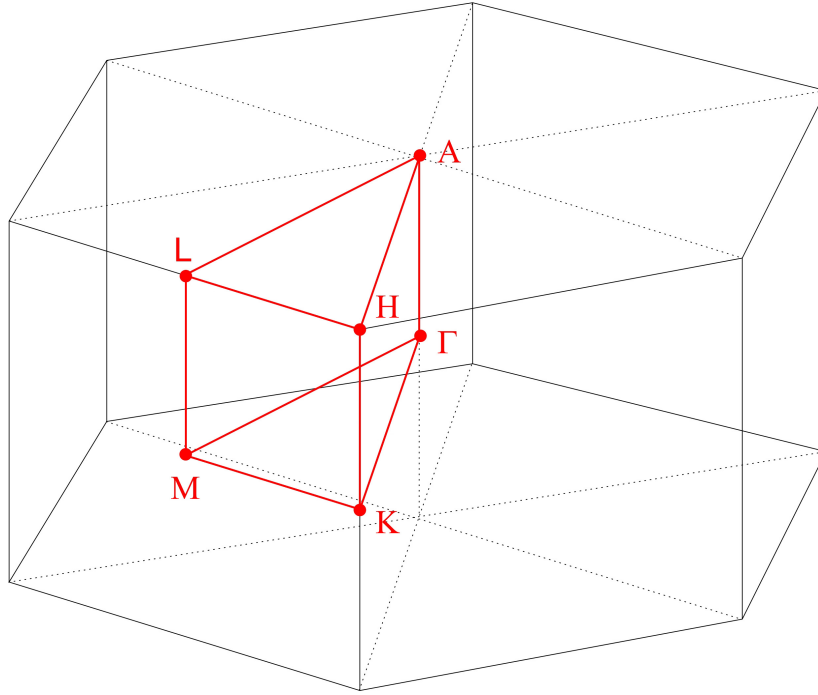
Durch Transformation in den Impulsraum wird aus einem kubisch flächenzentrierten (fcc) Gitter im Realraum ein kubisch volumenzentriertes (bcc) Gitter im Impulsraum und umgekehrt [18]. Ein hexagonales Gitter im Realraum wird ebenfalls ein hexagonales Gitter im Impulsraum. Das von den reziproken Gittervektoren  $\vec{b}_j$  aufgespannte Volumen  $V = \vec{a}_1 \cdot \vec{a}_2 \times \vec{a}_3$  beschreibt eine Einheitszelle im Impulsraum, mit der es wiederum möglich ist, durch Aneinanderreihung den gesamten Impulsraum lückenlos zu füllen. Für die Betrachtung von Bandstrukturen (siehe dazu Kapitel 2.4) und von Streuvorgängen ist dabei eine Elementarzelle im reziproken Raum von besonderem Interesse, die Brillouin-Zone. Sie ist nach ihrem Erfinder Léon Brillouin benannt und beschreibt die sogenannte Wigner-Seitz-Zelle im reziproken Raum. Die Wigner-Seitz-Zelle ist dabei eine spezielle primitive Einheitszelle, die genau einen Gitterpunkt in der Mitte der Zelle enthält. Es genügt, später alle Betrachtungen im Impulsraum lediglich in dieser ersten Brillouin-Zone durchzuführen, da das Verhalten in anderen Brillouin-Zonen identisch dem in der ersten Brillouin-Zone ist. In Abbildung 2.2 ist die Brillouin-Zone für eine hexagonale Kristallstruktur gezeigt. Außerdem sind einige, für die spätere Bandstrukturbetrachtung wichtige, Hochsymmetriepunkte und Kristallrichtungen eingezeichnet. Das Zentrum der Brillouin-Zone wird dabei als  $\Gamma$ -Punkt bezeichnet. Von besonderem Interesse für die Übergangsmetallchalkogenide ist zudem der  $K$ -Punkt, welcher am Zonenrand liegt.

## 2.3 Gitterschwingungen

Um einen Einblick in die Vibrationsmoden und die Dynamik eines Kristallgitters zu bekommen, könnte man die Schrödingergleichung

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}} \psi(x, t) \quad (2.7)$$

mit dem Hamiltonoperator  $\hat{\mathcal{H}}$  für die Ionenrümpfe der Atome und die Valenzelektronen lösen. Dabei wird zur Vereinfachung bereits angenommen, dass man die Bestandteile des Atoms, die Kerne und die Elektronen, in zwei Gruppen aufteilt [20]. Zum Einen



**Abbildung 2.2:** Schema der Brillouinzone für ein hexagonales Kristallgitter. Im Zentrum befindet sich der  $\Gamma$ -Punkt. Für Übergangsmetallchalkogenide von besonderem Interesse ist der  $K$ -Punkt.

werden die positiv geladenen Kerne und die kernnahen Elektronen zu Ionenrümpfen zusammengefasst, da man annimmt, dass die kernnahen Elektronen den Bewegungen der Kerne starr folgen. Zum Anderen werden die äußersten Elektronen, die mit den Ionenrümpfen über Pseudopotentiale wechselwirken, als Valenzelektronen bezeichnet. Das Problem bei dieser Berechnung ist, dass im Hamiltonoperator für die Bewegung der Ionenrümpfe auch die Koordinaten der Valenzelektronen stehen und diese beiden Probleme somit gekoppelt sind. Daher ist es rechnerisch sehr aufwändig, das Problem zu lösen. Eine Lösung des Problems fanden 1927 Born und Oppenheimer [25]: sie schlugen vor, die Bewegung der Valenzelektronen von denen der Ionenrümpfe zu entkoppeln. Die Valenzelektronen folgen der Bewegung der Ionenrümpfe adiabatisch, während die Ionenrümpfe den Bewegungen der Valenzelektronen nicht folgen und stattdessen einem zeitlich gemittelten, adiabatischen elektronischen Potential ausgesetzt sind. Dies erlaubt es, die Elektronenenergien in Abhängigkeit der Ionenpositionen zu berechnen. Eine einfacherere und weniger rechenaufwändige Option ist ein phänomenologischer Ansatz. Hierbei beschreibt man den Hamiltonoperator der Ionenrümpfe ( $\hat{\mathcal{H}}_{ion}$ ) als Summe aus dem Hamiltonoperator der Ionen in ihrer Ruheposition ( $\hat{\mathcal{H}}_0(\vec{r}_j)$ ) und dem Hamiltonoperator ( $\hat{\mathcal{H}}_\delta(\delta\vec{r}_j)$ ), welcher die Änderung von ( $\hat{\mathcal{H}}_0(\vec{r}_j)$ ) als Funktion der Auslenkung der Ionenrümpfe  $\delta\vec{r}_j$  aus ihrer Ruhelage  $\vec{r}_{j0}$  beschreibt. Führt man nun eine Taylorentwicklung von ( $\hat{\mathcal{H}}_{ion}$ ) nach  $\delta(\vec{r}_j - \vec{r}_k)$  durch, so sieht man, dass erst der qua-

dratische Term einen Einfluss auf die Vibrationseigenschaften des Kristalls hat. Das Ausführen der Taylorentwicklung bis zum quadratischen Term in  $\hat{\mathcal{H}}_\delta(\delta\vec{r}_j)$  bezeichnet man auch als harmonische Näherung [20], da sich die Bewegung der Ionen nun als Sammlung harmonischer Oszillatoren beschreiben lässt:

$$\hat{\mathcal{H}}_\delta(\vec{u}_{kl}) = \frac{1}{2}M_k \left( \frac{d\vec{u}_{kl}}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} \sum_{k'l'} \vec{u}_{kl} \cdot \Psi(kl, k'l') \cdot \vec{u}_{k'l'} \quad (2.8)$$

In Gleichung 2.8 bezeichnet  $\vec{u}_{kl}$  dabei die Auslenkung des  $k$ -ten Ions in der  $l$ -ten Einheitszelle aus seiner Ruhelage.  $M_k$  beschreibt die Masse des  $k$ -ten Ions und die Matrix  $\Psi(kl, k'l')$  enthält die Kraftkonstanten, die die Wechselwirkung zwischen den Ionen an den Positionen  $k, l$  und  $k', l'$  beschreibt.

Um die Normalmoden der Gitterschwingungen zu erhalten, wird Gleichung 2.8 klassisch analysiert. Aufgrund der Translationssymmetrie von  $\Psi(kl, k'l')$  (folgend aus der Translationssymmetrie der Kristallstruktur) kann die Auslenkung eines beliebigen Ions in einer beliebigen Einheitszelle mithilfe eines Blochwellenansatzes [26] auf die Bewegung des entsprechenden Ions in der nullten Einheitszelle (Brillouinzone) zurückgeführt werden:

$$\vec{u}_{kl}(\vec{q}, \omega) = \vec{u}_{k0} e^{i(\vec{q} \cdot \vec{r}_l) - \omega t} \quad (2.9)$$

In Gleichung 2.9 ist  $\vec{q}$  dabei der Wellenvektor und  $\omega$  die Frequenz der Welle. Angemerkt sei hier, dass es einen Unterschied zwischen Elektronenblochwellen und den hier betrachteten Schwingungsblochwellen gibt: Während Elektronen sich überall im Kristall aufhalten können, sind die Positionen der Ionenrümpfe in der klassischen Betrachtung diskret. Mit dem Blochwellenansatz ist es nun möglich, eine klassische Bewegungsgleichung für die Gitterbewegung anzugeben:

$$M_k \omega^2 \vec{u}_{k0} = \sum_{k', l} \Psi(kl, k'0) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_l} \vec{u}_{k'0} \quad (2.10)$$

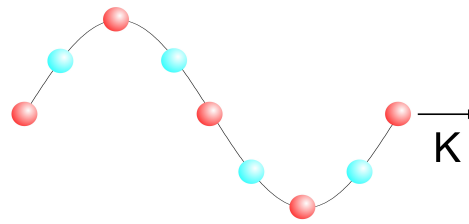
Mithilfe einer Fouriertransformation von  $\Psi(kl, k'0)$  kann Gleichung 2.10 umgeschrieben werden zu:

$$\sum_{k'} [D_{kk'}(\vec{q}) - \omega^2 \delta_{kk'}] \vec{u}_{k'0} = 0 \quad (2.11)$$

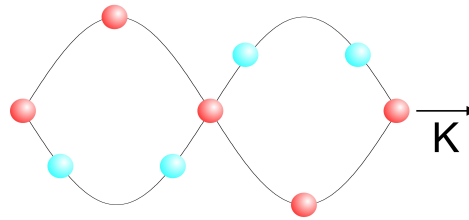
$D_{kk'}(\vec{q})$  nennt man dynamische Matrix. Um die Vibrationsfrequenzen  $\omega$  zu erhalten, muss man die folgende Gleichung lösen:

$$|D_{kk'}(\vec{q}) - \omega^2 \delta_{kk'}| = 0 \quad (2.12)$$

Die so erhaltenen Frequenzen für die erste Brillouinzone sind identisch mit denen anderer Brillouinzone. Betrachtungen der Dispersionsrelation (das heißt Betrachtung



(a) akustische Phononenmode



(b) optische Phononenmode

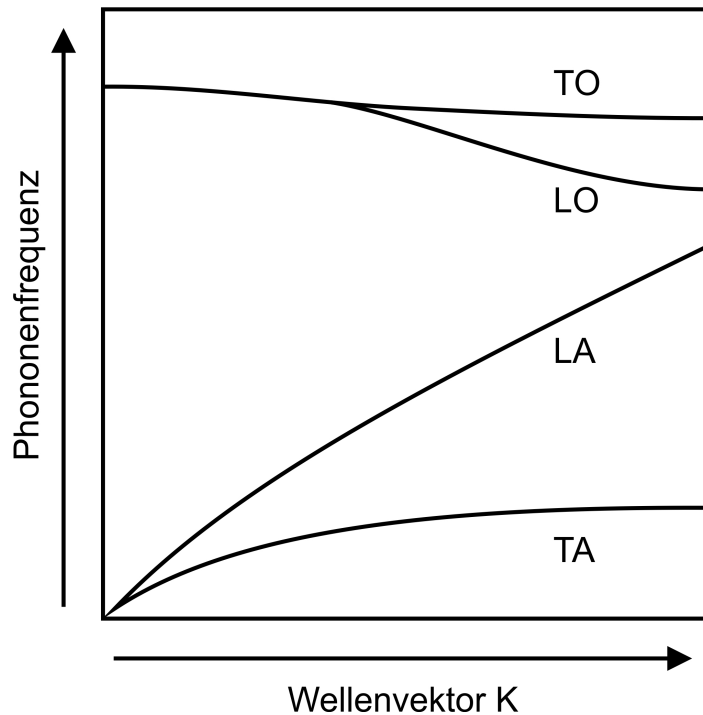
**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung von akustischen (a) und optischen (b) Phononenmoden in einem Material bestehend aus zwei verschiedenen Atomsorten. Bei den akustischen Moden schwingen benachbarte Atome in Phase, während bei den optischen Moden benachbarte Atome gegenphasig schwingen, was zu einer höheren Schwingungsfrequenz verglichen mit akustischen Phononen führt.

der Abhängigkeit der Frequenz vom Wellenvektor  $\vec{q}$ ) werden der Einfachheit halber auf die erste Brillouinzone beschränkt. Betrachtet und löst man Gleichung 2.8 nicht mehr klassisch, sondern quantenmechanisch, so ergeben sich bedeutende Unterschiede. Die Energieniveaus der Vibrationsmoden mit Frequenz  $\omega$  sind nicht mehr diskret, sondern vielmehr quantisiert:

$$E(\omega) = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad (2.13)$$

Eine solche quantisierte Gitterschwingung nennt man Phonon [20]. Mit der harmonischen Näherung sind Phononen Quasiteilchen, die nicht im Vakuum, sondern nur in Materie bestehen können, und welche eine unendliche Lebenszeit besitzen. Berücksichtigung höher harmonischer Anteile als nur bis zur quadratischen Ordnung liefern dann auch endliche Lebenszeiten [27]. Der Impuls eines Phonons beträgt  $\hbar\vec{q}$ .

Befinden sich zwei Atome in der primitiven Einheitszelle, so ergeben sich insgesamt sechs verschiedene Phononenzweige. Zum Einen unterscheidet man akustische und optische Phononen. Bei akustischen Phononen bewegen sich benachbarte Atome in Phase, während bei optischen Phononen die Atomrümpfe gegeneinander oszillieren (siehe hierzu Abbildung 2.3). Zum Anderen unterscheidet man transversale und longitudinale Phononenmoden, je nachdem, ob die Auslenkung der Atomrümpfe senkrecht oder par-



**Abbildung 2.4:** Schematische Darstellung der Phononendispersion am Beispiel von Germanium in der [111]-Kristallrichtung, wie es zuerst von Nilsson und Nelin mit inelastischer Neutronenstreuung [28] vermessen wurde. Es sind die vier Zweige (TO, LO, LA, LO) zu erkennen. Bei  $K=0$  fallen die beiden LO- und TO-Zweige zusammen.

allel zu  $\vec{q}$  erfolgt. Somit ergeben sich zwei transversal optische (TO), eine longitudinal optische (LO), zwei transversal akustische (TA) und eine longitudinal akustische (LA) Mode. Akustische Phononen breiten sich im Medium als Schallwellen aus, während die optischen Phononen eine deutlich höhere Frequenz und Geschwindigkeit besitzen. In Abbildung 2.4 ist exemplarisch die Phononendispersion eines Materials mit zweiatomiger Basis entlang ausgezeichneter Symmetrieachsen des Kristalls gezeigt. Typischerweise liegen Phononenenergien zwei Größenordnungen unter denen optischer Photonen, die das Material emittiert oder absorbiert. Phononenenergien liegen in der Größenordnung der thermischen Energie  $E = k_B T \approx 25 \text{ meV}$  bei Zimmertemperatur. Erste Messungen von Phononendispersionen erfolgten bereits 1958 von Brockhouse und Iwengar mithilfe von inelastischer Neutronenstreuung [29]

Optische Phononen können mit optischen Photonen wechselwirken. Aufgrund der Impulserhaltung und des sehr kleinen Impulses der Photonen  $k_{\text{Photon}} \approx 0$  findet die Wechselwirkung jedoch lediglich im Zentrum der Brillouinzone statt. Da die akustischen Phononen hier jedoch meistens nicht existieren, findet eine Wechselwirkung vor allem mit optischen Phononen statt. Diese Wechselwirkung bildet die Grundlage für die Ramanspektroskopie (siehe Kapitel 2.3.1 und 3.1).



### 2.3.1 Ramanstreuung

Phononen können mittels inelastischer Photonenstreuung an ebendiesen vermessen werden. Benannt ist diese Art der Streuung nach ihrem Entdecker C. V. Raman [30–32], dem es erstmals im Jahre 1928 gelang, diesen Effekt an Wasser nachzuweisen.

Betrachtet man die in einem Medium induzierte Polarisation  $\vec{P}(\vec{r}, t)$ , beispielsweise durch das Bestrahlen mit einem elektromagnetischen Wellenfeld  $\vec{E}(\vec{r}, t)$ , so ergibt sich für die Polarisation die folgende Form:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \chi(\vec{k}_i, \omega_i) \cdot \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cdot \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i \cdot t) \quad (2.14)$$

Der Index  $i$  beschreibt dabei die drei Raumkomponenten des einfallenden elektrischen Feldes. Unter der Annahme eines isotropen Mediums vereinfacht sich die Suszeptibilität  $\chi(\vec{k}_i, \omega_i)$  zu einem Skalar  $\chi$  [20]. In Kapitel 2.3 wurde gezeigt, dass Phononen ebenfalls durch ebene Wellen beschrieben werden können. Für den Phononenwellenvektor  $\vec{Q}$  ergibt sich dann folgende Form:

$$\vec{Q}(\vec{r}, t) = \vec{Q}(\vec{q}, \omega_0) \cdot \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_0 \cdot t) \quad (2.15)$$

Durch diese wellenförmige Bewegung der Atome wird die lokale Suszeptibilität  $\chi$  nun verändert. Da der mittlere Atomabstand im Kristall deutlich größer ist als die mittlere Auslenkung aus der Ruhelage der einzelnen Atome, kann die Suszeptibilität  $\chi$  für kleine Auslenkungen mittels einer Taylorentwicklung genähert werden, wobei  $\chi_0$  die Suszeptibilität für das unausgelenkte System beschreibt:

$$\chi(\vec{k}_i, \omega_i, \vec{Q}) \approx \chi_0(\vec{k}_i, \omega_i) + \left( \frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \cdot \vec{Q} \quad (2.16)$$

Wird der Ausdruck aus Gleichung 2.16 nun in Gleichung 2.14 eingesetzt, so ergibt sich für die Polarisation folgender Term mit drei Bestandteilen:

$$\begin{aligned} \vec{P}(\vec{r}, \vec{Q}, t) &= \chi_0 \cdot \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cdot \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega_i \cdot t) \\ &+ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \cdot \vec{Q}(\vec{q}, \omega_0) \cdot \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cdot \cos[(\vec{k}_i + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i + \omega_0) \cdot t] \\ &+ \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \cdot \vec{Q}(\vec{q}, \omega_0) \cdot \vec{E}_i(\vec{k}_i, \omega_i) \cdot \cos[(\vec{k}_i - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (\omega_i - \omega_0) \cdot t] \end{aligned} \quad (2.17)$$

Kommt es zur Streuung einfallenden Lichts, so besteht die gestreute Strahlung auch aus drei Bestandteilen. Der erste Term in Gleichung 2.17 beschreibt die elastische Streuung von Licht. Das Licht wird mit der gleichen Frequenz  $\omega_i$  und dem gleichen Wellenvektor  $\vec{k}_i$  gestreut wie das einfallende Licht. Diese Art der Streuung nennt man auch Rayleigh-

streuung. Sie sorgt zum Beispiel dafür, dass uns der Himmel blau erscheint. Die beiden anderen Terme in Gleichung 2.17 beschreiben die inelastische Ramanstreuung. Dabei wird ein Teil des Lichtes mit einer höheren Frequenz als das einfallende Licht gestreut  $\omega_{\text{anti-Stokes}} = \omega_i + \omega_0$  mit dem Wellenvektor  $\vec{k}_{\text{anti-Stokes}} = \vec{k}_i + \vec{q}$ . Das gestreute Licht ist somit höher-energetisch als das einfallende Licht. Diese Art der Streuung nennt man anti-Stokes Streuung.

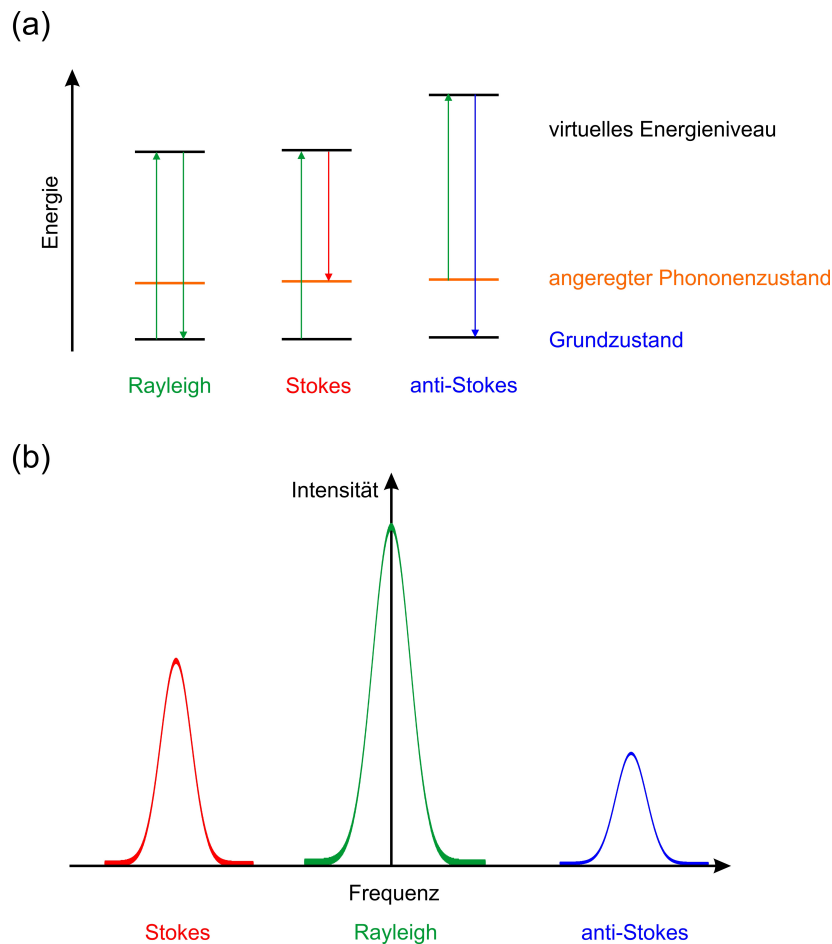
Wird das Licht hingegen mit einer niedrigeren Frequenz zurückgestreut  $\omega_{\text{Stokes}} = \omega_i - \omega_0$  mit Wellenvektor  $\vec{k}_{\text{Stokes}} = \vec{k}_i - \vec{q}$ , so spricht man von Stokes-Streuung. Anti-Stokes-Streuung ist somit verbunden mit der Vernichtung eines Phonons mit Frequenz  $\omega_0$  und Wellenvektor  $\vec{k}_i$ . Im Falle der Stokes-Streuung hingegen wird ein Phonon erzeugt mit Frequenz  $\omega_0$  und Wellenvektor  $\vec{k}_i$ . Da es sich bei Ramanstreuung nicht um ein Resonanzphänomen handelt (im Gegensatz zum Beispiel zur Absorption), findet Ramanstreuung immer statt, unabhängig von der Energie des eingestrahnten Photons. Ein einfallendes Photon bringt das System vom Grundzustand (Stokes-Fall) oder von einem angeregten Phononenzustand (anti-Stokes) in einen virtuellen angeregten Zustand und von dort relaxiert es wieder in einen realen Phononenzustand (Stokes) oder zurück in den Grundzustand (anti-Stokes). Diese Prozesse und die zugehörigen Linien im Spektrum sind schematisch in Abbildung 2.5 gezeigt.

Dadurch dass es jederzeit möglich ist ein Phonon zu erzeugen, man zum Vernichten allerdings ein bereits vorhandenes Phonon benötigt, erklärt es sich anschaulich, dass die Stokes-Linie bei endlicher Temperatur in einem Ramanspektrum immer eine höhere Intensität aufweist als die anti-Stokes-Linie. Dennoch ist die Intensität der Ramanlinien verglichen zum Rayleigh-gestreuten Licht um einen Faktor 1000 bis 10000 geringer.

In der Ramanspektroskopie (für verwendeten Versuchsaufbau siehe Kapitel 3.1) werden Ramanverschiebungen üblicherweise in der Einheit Wellenzahl  $\nu$  angegeben. Man verwendet dabei die relative Verschiebung bezüglich des eingestrahnten Lichts (meistens ein Laser).

$$\nu_{\text{Verschiebung}} = \left( \frac{1}{\lambda_e} - \frac{1}{\lambda_g} \right) \quad (2.18)$$

Dabei beschreibt  $\lambda_e$  die Wellenlänge der einfallenden Strahlung und  $\lambda_g$  die Wellenlänge des gestreuten Lichts. Der Vorteil dieser Konvention ist, dass die so dargestellten Ramanspektren symmetrisch bezüglich des Rayleigh-gestreuten Lichts sind. Dieses liegt dann bei der relativen Wellenzahl 0 1/cm, während positive Verschiebungen einer Stokes-Verschiebung und negative relative Wellenzahlen einer anti-Stokes-Verschiebung entsprechen.



**Abbildung 2.5:** (a) Energieschema der verschiedenen Streuprozesse: elastische Rayleigh-Streuung (links), inelastische Stokes-Streuung unter Aussendung eines Phonons und damit einhergehendem Energieverlust (Mitte) und inelastische anti-Stokes-Streuung unter Absorption eines Phonons und damit einhergehendem Energieübertrag auf das gestreute Photon. (b) Zugehöriges Spektrum mit elastisch gestreuter Rayleigh-Streuung und deutlich schwächerer anti-Stokes- und Stokes-Ramanstreuung. Relative Intensitäten nur zur Veranschaulichung - nicht maßstabsgetreu.

## 2.4 Elektronische Bandstruktur

### 2.4.1 Herleitung der Bandstruktur

Um die elektronischen Eigenschaften eines Festkörpers zu verstehen, reicht es für manche Phänomene aus, die Elektronen im Festkörper als freies Elektronengas zu betrachten. Dabei geht man vereinfachend davon aus, dass die Elektronen weder durch ein äußeres Potential beeinflusst werden, noch dass sie mit sich selbst wechselwirken.

Die positiv geladenen Kerne üben eine anziehende Kraft auf die, sie umkreisenden, Elektronen aus. Jedoch bestehen Festkörper aus Atomen mit mehreren Elektronen in

der Hülle, sodass die äußersten Valenzelektronen von den kernnäheren Elektronen vom Kern und dessen Anziehungskraft abgeschirmt werden. Deshalb ist es möglich, diese Valenzelektronen als freies Elektronengas zu betrachten. Mit dieser einfachen Betrachtung als freies Elektronengas lassen sich grundlegende physikalische Eigenschaften, wie zum Beispiel Wärmekapazität, thermische und elektrische Leitfähigkeit bei Metallen bereits gut beschreiben. Um aber den Unterschied zum Beispiel zwischen Isolatoren, Halbleitern und Metallen verstehen zu können, muss das Modell erweitert werden. Um dem zuvor vernachlässigten elektrostatischen Potential der Kerne gerecht zu werden, wird dieses nicht mehr vernachlässigt, sondern durch ein mittleres Potential  $V(\vec{r})$  ersetzt. Das Potential hat dabei die gleiche Periodizität wie die Atome im Kristallgitter, sodass stets gilt:

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (2.19)$$

Dabei sei angemerkt, dass nun angenommen wird, dass die Ionenrümpfe nicht mehr um ihre Ruhelage oszillieren wie noch in Kapitel 2.3. Der Vektor  $\vec{R}$  ist dabei ein Translationsvektor, wie er in Kapitel 2.4 definiert wurde.

Die Schrödingergleichung mit einem vom Potential  $V(\vec{r})$  abhängigen Term lautet wie folgt:

$$\left( \frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right) \psi_n(\vec{r}) = E_n \psi_n(\vec{r}) \quad (2.20)$$

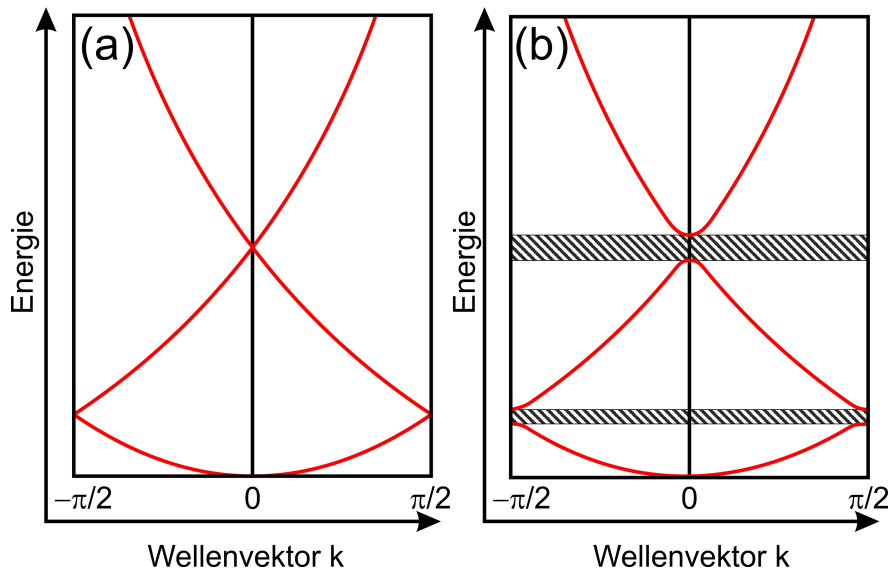
Das Lösen dieser Gleichung liefert die Wellenfunktionen  $\psi(\vec{r})$  und deren Eigenenergien  $E_n$ . Der beim Elektronengas verwendete Ansatz ebener Wellen vom Typ  $\psi(r) = A \cdot e^{i\vec{k}\vec{r}}$  wird nach dem Blochtheorem [26] um eine gitterperiodische Funktion  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  erweitert:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \cdot u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad \text{mit} \quad u_{\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (2.21)$$

Die resultierenden Wellenfunktionen  $\psi_{\vec{k}}(\vec{r})$  sind dadurch auch translationsinvariant gegenüber einer Verschiebung um einen reziproken Gittervektor  $\vec{G}$ . Das Lösen der Schrödingergleichung liefert ebenfalls periodische Eigenwerte für die Energien:

$$E(\vec{k}) = E(\vec{k} + \vec{G}) \quad (2.22)$$

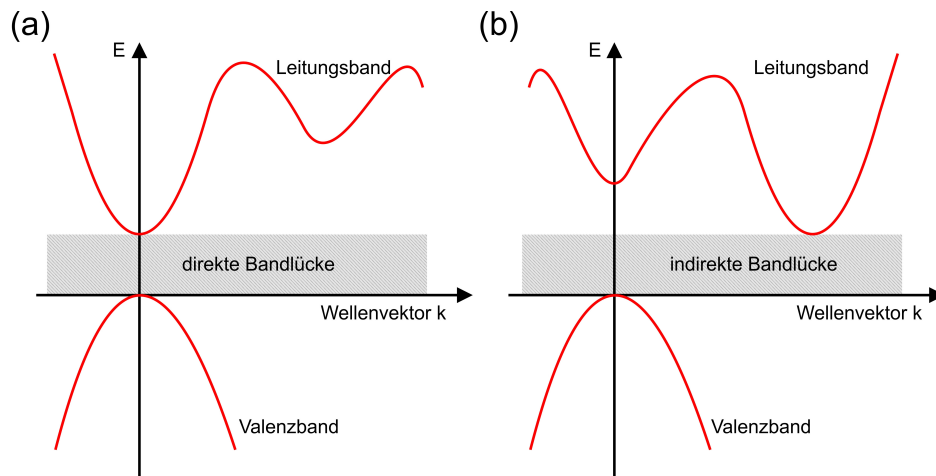
Für weitere Betrachtungen genügt es, den Impulsvektor  $\vec{k}$  auf die erste Brillouinzone zu begrenzen ( $k \in [-\pi/a, \pi/a]$ ). Das Ensemble aller erhaltenen Energieeigenwerte  $E_n$  nennt man Bandstruktur. Um aus der Schrödingergleichung (Gleichung 2.20) die Bandstruktur zu erhalten, nimmt man zunächst ein verschwindendes Potential  $V(\vec{r})$  an, um nur die Periodizität der Wellenfunktionen beizubehalten und den Einfluss des Potentials selbst später zu sehen. Diese Näherung wird auch „fast-freies-Elektron“-Näherung genannt [33]. Wie schon beim freien Elektronengas ergeben sich parabolische Zusammenhänge zwischen Impuls und Energie. In Abbildung 2.6 ist die resultierende Band-



**Abbildung 2.6:** (a) Eindimensionale Bandstruktur für ein Elektron in einem verschwindenden periodischen Potential in der ersten Brillouinzone. (b) Die gleiche Bandstruktur mit endlichem Potential  $V(r)$ . Durch das nichtverschwindende Potential ergeben sich Bandlücken, die schraffiert markiert sind. Die Breite der Lücken ist abhängig von der Größe des Potentials.

struktur für ein eindimensionales System in der ersten Brillouinzone gezeigt. In Abbildung 2.6(a) ist die Lösung ohne Einfluss des Potentials  $V(\vec{r})$  gezeigt. Ersetzt man das verschwindende Potential nun durch ein endliches Potential, so ergeben sich drastische Änderungen der Bandstruktur. Dies ist in Abbildung 2.6(b) ebenfalls für die eindimensionale Lösung in der ersten Brillouinzone gezeigt. Durch das endliche Potential ergeben sich Bereiche in der Bandstruktur, in denen sich Lücken auftun. Das heißt, es gibt nun energetische Bereiche, in denen keine Elektronenzustände existieren. Die Größe dieser Bandlücken ist proportional zur Größe des Potentials  $V(\vec{r})$ .

Mithilfe der erhaltenen Bandstrukturen ist es möglich, sich die Unterschiede zwischen Metallen, Isolatoren und Halbleitern klar zu machen. Alle Elektronen eines Materials besetzen, unter Beachtung des Pauli-Prinzips [34], die erlaubten Zustände im Banddiagramm. Das Auffüllen beginnt dabei mit dem energetisch niedrigsten Zustand und wird dann sukzessive zu höheren Energien hin fortgesetzt. Die höchste Energie, bis zu der alle Bänder (bei  $T = 0\text{ K}$ ) besetzt sind, bezeichnet man dabei als sogenannte Fermienergie  $E_F$ . Besetzte Bänder nennt man Valenzbänder, während leere Bänder Leitungsbande heißen. Liegt das Fermi-niveau innerhalb eines teilweise gefüllten Bandes, so handelt es sich bei dem Material um ein Metall, da nur halbgefüllte Bänder zum Ladungstransport und damit zur elektrischen Leitfähigkeit beitragen können. Liegt das Fermi-niveau genau an der Oberkante eines vollständig gefüllten Bandes, so handelt es sich dabei um einen Isolator oder aber um einen Halbleiter [35]. Entscheidend für die



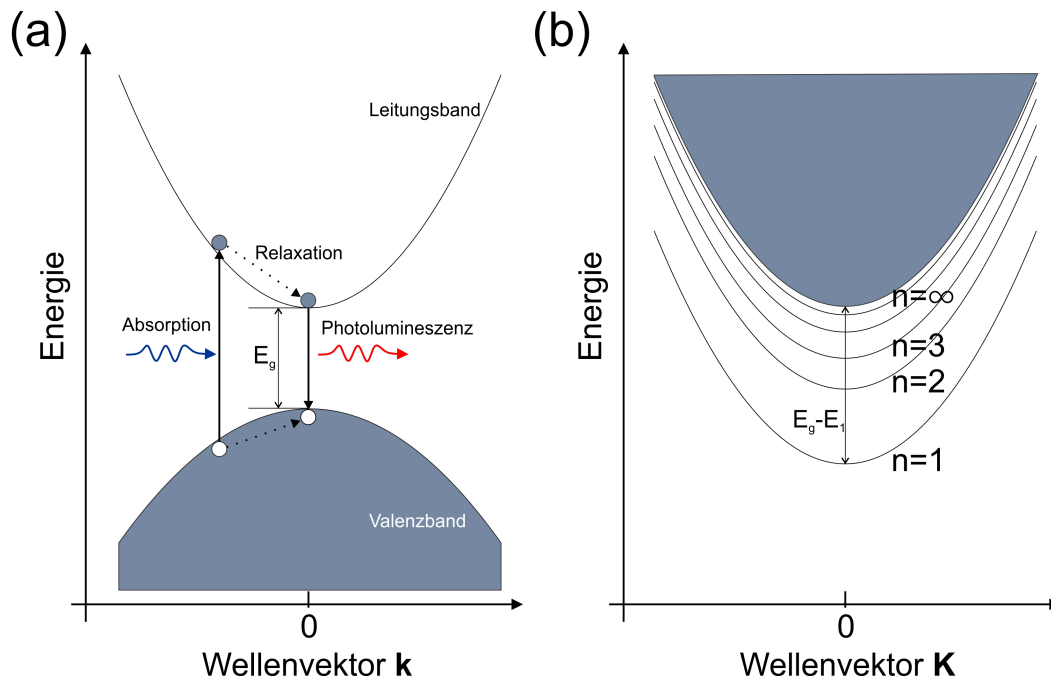
**Abbildung 2.7:** Bandstrukturverlauf für einen direkten (a) und einen indirekten (b) Halbleiter. Bei direkten Halbleitern fallen Valenzbandmaximum und Leitungsbandminimum auf den gleichen Punkt im Impulsraum während bei indirekten Bandlücken sich die respektiven Maxima und Minima an verschiedenen Positionen im Impulsraum befinden. Reale Bandstrukturen können deutlich komplexer ausfallen als die hier nur zu Veranschaulichungszwecken sehr simpel gehaltenen Schemata.

Frage, ob es sich nun um einen Isolator oder einen Halbleiter handelt, ist dabei die Größe der Bandlücke zum nächsten unbesetzten Leitungsband. Liegt die Größe der Bandlücke unterhalb von 4 bis 5 eV, so spricht man von einem Halbleiter, während man Materialien mit größerer Bandlücke Isolatoren nennt. Der Name Halbleiter rührt daher, dass es bei Halbleitern durch die relativ kleine Bandlücke möglich ist, einige Valenzbandelektronen thermisch (durch Erhöhen der Temperatur) ins Leitungsband anzuregen, sodass hier eine im Vergleich zum Isolator große, im Vergleich zum Metall aber immer noch kleine, Leitfähigkeit entsteht.

### 2.4.2 Anregungen im Halbleiter

Man unterscheidet je nach Lage der Extrempunkte von Valenz- und Leitungsband zwei Typen von Halbleitern, die direkten und die indirekten Halbleiter. Befindet sich das Minimum des Leitungsbandes und das Maximum des Valenzbandes an der gleichen Position im Impulsraum, so spricht man von einem direkten Halbleiter. In allen anderen Fällen handelt es sich um einen indirekten Halbleiter.

Bei vielen klassischen Halbleitern liegt der Punkt, an dem sich die direkte Bandlücke befindet, im Ursprung des Impulsraumes. Man bezeichnet diesen Ursprung als  $\Gamma$ -Punkt. Bei Übergangsmetallchalkogeniden befindet sich die direkte Bandlücke an einem anderen Hochsymmetriepunkt, dem  $K$ -Punkt. In Abbildung 2.7 sind die Band-



**Abbildung 2.8:** (a) Schematische Darstellung eines Absorptionsprozesses in einem Halbleiter (dargestellt in einer Einteilchenbandstruktur). Durch Absorption eines Photons ausreichend großer Energie wird ein Elektron vom Valenzband ins Leitungsband gehoben. Der Übergang erfolgt dabei senkrecht. Das angeregte Elektron relaxiert durch Streuprozesse ins Leitungsbandminimum, wo es mit dem ebenfalls ins Valenzbandmaximum relaxierten Loch wieder rekombinieren kann und dabei erneut ein Photon (mit jetzt anderer Energie als der Anregungsenergie) aussendet. (b) Darstellung der Anregungszustände in einem Exzitonenbild (Wellenvektor  $\mathbf{K}$ ).

strukturen von direkten und indirekten Halbleitern gezeigt. Da die Bandlücke in Halbleitern nur einige Elektronenvolt beträgt, ist eine Anregung mit optischem Licht möglich.

Wird ein Lichtphoton vom Halbleiter absorbiert, so wird ein Elektron mit der Energie des Photons aus dem Valenzband ins Leitungsband gehoben. Aus Gründen der Impulserhaltung muss das Elektron ebenfalls den Impuls des Photons aufnehmen. Da der Photonenimpuls jedoch sehr gering ist, bedeutet dies, dass der Übergang im Bandstrukturschema im Impulsraum stets senkrecht erfolgt. Dies ist exemplarisch in Abbildung 2.8(a) gezeigt. Nach der Anregung befindet sich ein Elektron im Leitungsband, während sich alle anderen noch im Valenzband befinden. Nun könnte man zur Beschreibung des Systems sowohl das Elektron im Leitungsband als auch alle noch vorhandenen Elektronen im Valenzband beschreiben. Dies wäre jedoch sehr aufwändig, da man so stets alle im Festkörper vorhandenen Elektronen beachten müsste. Um dieses Problem zu umgehen, führt man das Konzept des Lochs ein. Dabei behandelt man die Elek-

tronenfehlstelle im Valenzband als Loch, das man analog zu einem Elektron, nur mit anderer Ladung und einer anderen sogenannten effektiven Masse beschreiben kann. Die effektive Masse ist dabei wie folgt definiert:

$$\frac{1}{m_{\text{eff},ij}} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(\vec{k})}{\partial k_i \partial k_j} \quad \text{mit} \quad i, j = x, y, z \quad (2.23)$$

Die effektive Masse bestimmt die Krümmung der Bänder im Impulsraum. Elektronen und Löcher lassen sich somit wie freie Elektronen, nur mit einer geänderten Masse im Vergleich zum freien Elektron beschreiben.

Angeregte Elektronen können auch wieder mit dem zurückgelassenen Loch im Valenzband unter Aussendung eines Photons rekombinieren. Meist erfolgt die Emission dabei niederenergetischer als die Absorption, da die angeregten Elektronen zunächst thermisch ins Leitungsbandminimum relaxieren, während die Löcher ins Valenzbandmaximum relaxieren (siehe Abbildung 2.8(a)). Den Vorgang des Lichtaussendens nennt man Lumineszenz. Sobald die Anregung vorher optisch erfolgte, spricht man von Photolumineszenz.

Das angeregte Elektron und das Loch im Valenzband können, wenn man das bisher betrachtete Einteilchenbild verlässt, einen gebundenen Zustand eingehen, ausgelöst durch die anziehende Coulombwechselwirkung. Einen solchen gebundenen Zustand bezeichnet man als Exziton [36]. Die Beschreibung von Exzitonen erfolgt analog zum klassischen Wasserstoffatom. Eine Beschreibung kann nun nicht mehr im Einelektronenbild erfolgen, folglich lässt sich ein solches Exziton auch nicht in eine Einelektronenbandstruktur eintragen. Man führt deswegen den Gesamtwellenvektor  $\vec{K} = \vec{k}_e + \vec{k}_h$  als Summe aus den beiden einzelnen Wellenvektoren von Elektron und Loch ein. Für die Energiezustände des Exzitons ergibt sich:

$$E_n = E_g + \frac{\hbar^2 K^2}{2M} - \frac{1}{n^2} \frac{\mu}{m\epsilon^2} R \quad (2.24)$$

$E_g$  bezeichnet dabei die Größe der Bandlücke. Die Masse  $M = m_e + m_h$  ist die Summe der Massen von Elektron und Loch.  $\mu$  bezeichnet die sogenannte reduzierte Masse, die über folgenden Zusammenhang definiert ist:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \quad (2.25)$$

$R$  ist die aus dem Wasserstoffatom bekannte Rydbergkonstante, deren Wert 13,6 eV beträgt.  $\epsilon$  ist die materialabhängige dielektrische Permittivität. Für das Exziton ergeben sich Anregungsspektren ähnlich denen eines Wasserstoffatoms. Dies ist in Abbildung 2.8(b) gezeigt. Sobald die Exzitonenbindungsenergie ( $E_g - E_1$ ) überwunden



wurde, liegen wieder freie Ladungsträger (Elektronen und Löcher) vor. Bei klassischen Halbleitern wie zum Beispiel Galliumarsenid (GaAs) liegen die Exzitonenbindungsenergien in der Größenordnung von einigen meV [37], während für organische Moleküle [38–43] und die im Rahmen dieser Arbeit behandelten Übergangsmetalldichalkogenide [15, 44–46] die Bindungsenergien in der Größenordnung von einigen 100 meV liegen.

## 2.5 2D-Materialien

In den folgenden Unterkapiteln wird die Materialklasse der Übergangsmetalldichalkogenide, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, eingeführt und ein vertiefender Überblick über deren besondere elektrische und optische Eigenschaften gegeben. Außerdem wird noch speziell auf elektronische Anregungen und deren Verhalten bei Anwesenheit eines externen magnetischen Feldes eingegangen.

### 2.5.1 Einleitung

Übergangsmetalldichalkogenide, im Folgenden als „TMDs“ abgekürzt (von englisch “transition metal dichalcogenides“ = TMDs), sind eine schon lange bekannte Materialklasse. Ihre berühmtesten Vertreter sind Molybdändisulfid ( $\text{MoS}_2$ ), Wolframdisulfid ( $\text{WS}_2$ ), Molybdändiselenid ( $\text{MoSe}_2$ ) und Wolframdiselenid ( $\text{WSe}_2$ ). Älteste bekannte Proben aus  $\text{MoS}_2$  sind beinahe drei Millionen Jahre alt [47]. TMDs treten als Isolatoren, Metalle und auch als Halbleiter auf. Die hier behandelten Vertreter  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ ,  $\text{MoSe}_2$  und  $\text{WSe}_2$  zählen zu den Halbleitern. Als dicke Volumenkristalle besitzen sie alle eine Bandstruktur mit einer indirekten Bandlücke [48, 49].

Nachdem es bereits 1947 theoretisch vorhergesagt wurde [50], kam es seit der zweifelsfreien Entdeckung und Herstellung von Graphen, das heißt atomar dünnen zweidimensionalen Lagen aus Kohlenstoff, im Jahre 2004 durch Geim und Novoselov [51] zu einem starken Anstieg des Interesses an zweidimensionalen Materialien. Die herausragenden elektrischen Eigenschaften von Graphen, wie zum Beispiel die extrem hohe Ladungsträgermobilität (für Elektronen größer  $15\,000\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$  [51–54], für Löcher ähnlich hoch [55]), machen Graphen zu einem idealen Material für zum Beispiel Transistoren [56] oder zur Verwendung als transparente Elektrode in Solarzellen [57] oder anderen elektronische Bauteilen [58]. Eine Schicht Graphen absorbiert lediglich 2,3 % des einfallenden Lichts [59, 60] und macht Graphen dadurch für sichtbares Licht nahezu vollständig durchlässig. Die Bandlücke von Graphen verschwindet am  $K$ -Punkt (sogenannter Dirac-Punkt) [61], was es zu einem semi-metallischen Leiter macht. Durch gezielte Mikrostrukturierung [62] oder durch das Anlegen einer Spannung [63] kann in Graphen eine echte Bandlücke induziert werden, jedoch liegt diese weit außerhalb des sichtbaren Bereichs im ferninfraroten Terahertz-Bereich. Die einfache Verwendung von

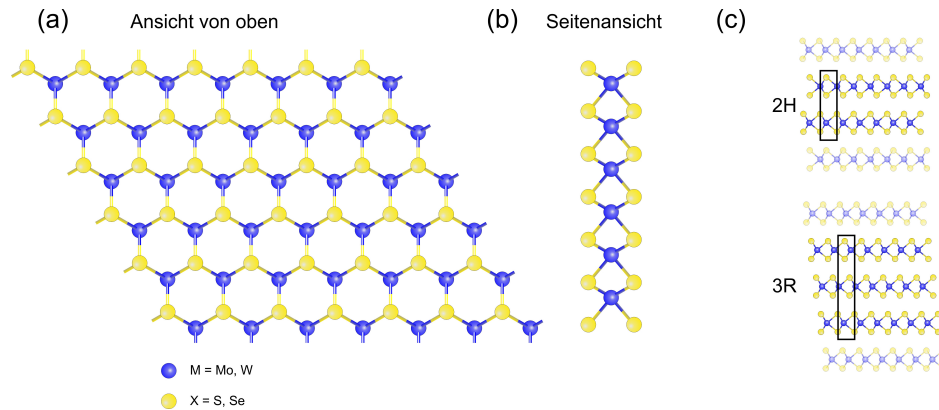
Graphen für den Betrieb von Leuchtdioden oder Lasern ist somit nicht ohne weiteres möglich. Hierzu werden direkte Halbleiter benötigt. Nachdem bereits in den 1960er und 1970er Jahren zahlreiche Untersuchungen an TMDs durchgeführt wurden [48, 64–68], dauerte es noch weitere 40 Jahre, bis die TMDs erneute Aufmerksamkeit auf sich zogen. Während frühere Untersuchungen Volumenkristalle für die Messungen nutzten, wurden im Jahr 2010 zuerst Monolagen von  $\text{MoS}_2$  vermessen und dabei festgestellt, dass die Monolage eine um zwei Größenordnungen stärkere Photolumineszenz zeigte als die Bilage oder noch dickere Proben [10]. Die Ursache hierfür liegt in der Tatsache begründet, dass Kristalle bis hinunter zur Dicke einer Bilage eine indirekte Bandlücke besitzen, während die Monolage eine direkte Bandlücke aufweist [69, 70].

Diese außergewöhnlichen optischen und elektronischen Eigenschaften machen TMDs zu einer halbleitenden Alternative zu Graphen mit einer Bandlücke im sichtbaren Spektrum des Lichts (1,55 eV - 3,1 eV), was zahlreiche neue Anwendungsfelder eröffnet. Dazu gehören zum Beispiel die Photonik [71, 72], Feldeffekttransistoren [73–75], optoelektronische Bauteile [11, 71, 76–78], Gassensoren [12], mechanische Resonatoren [73, 79], Energiespeicherung [69] oder Anwendungen auf dem Gebiet der „Spintronik“ [80, 81].

In den nachfolgenden Kapiteln wird nun genauer auf die Struktur und die mechanischen Eigenschaften von TMD-Monolagen eingegangen (Kapitel 2.5.2), gefolgt von einem Überblick über die optischen Eigenschaften und damit verbundenen Anregungen (Kapitel 2.5.3). Anschließend wird noch auf die speziellen Spin-Tal Eigenschaften und die damit verknüpften Eigenschaften in externen Magnetfeldern eingegangen (Kapitel 2.5.4).

### 2.5.2 Struktur und mechanische Eigenschaften von Monolagen

TMDs gehören zu den Van-der-Waals Schichtmaterialien, in denen kovalent gebundene zweidimensionale Lagen übereinander gestapelt sind und nur durch schwache Van-der-Waals Bindungen zusammengehalten werden [54]. Mechanisches Exfolieren mit Polymerklebefolie [12, 51, 82] oder chemische Gasphasenabscheidung [83–86] bieten die Möglichkeit Monolagen, Bilagen oder beliebig dicke Schichten dieser Materialien herzustellen. Auf die Herstellungs- und Präparationsmethoden wird in Kapitel 3.4 genauer eingegangen. Im Rahmen dieser Arbeit werden nur TMDs mit den Übergangsmetallen Molybdän (Mo) und Wolfram (W) behandelt. Als Chalkogen kommt entweder Schwefel (S) oder Selen (Se) zum Einsatz. Diese Materialien besitzen im Volumenkristall entweder eine 2H oder die 3R hexagonale Kristallstruktur. In Abbildung 2.9 sind die beiden möglichen Kristallstrukturen gezeigt. Die einzelnen Lagen sind dabei nicht atomar glatt, sondern weisen in der Seitenansicht eine wellenartige Struktur auf [87]. Natürlich vorkommende TMDs liegen in der 2H-Kristallstruktur vor. Stellt man aus diesen,



**Abbildung 2.9:** (a) Ansicht von oben auf eine TMD-Monolage. (b) Seitenansicht der Monolage. (c) Die zwei möglichen Kristallstrukturen 2H und 3R mit jeweils 2 bzw. 3 Lagen in der Einheitszelle. Eigene Darstellung angelehnt an Berkelbach et al. [92]

mittels der mechanischen Exfoliierungsmethode, Monolagen her, so behalten diese ebenfalls die trigonal prismatische 2H-Struktur bei. Durch Verwendung anderer Verfahren können auch Lagen in einer metastabilen Phase gewonnen werden [88]. Die so erhaltenen Monolagen liegen dann in oktaedrischer 1T-Symmetrie vor. Durch Ausheizen oder Ausüben von externem Druck lässt sich die metastabile Phase wieder in die stabile 2H-Phase überführen [89, 90]. Auch eine Umwandlung in anderer Richtung wurde realisiert [91]. Mithilfe eines Rasterkraftmikroskops (AFM) ist es möglich, die elastischen Eigenschaften von Monolagen zu untersuchen [93, 94]. Es wurde festgestellt, dass der Elastizitätsmodul von  $\text{MoS}_2$  nur viermal kleiner als der von Graphen ist, was TMDs zu äußerst stabilen Materialien bis hinunter zum Monolagenregime macht. Verspannt man die Monolagen ins Extreme, so zeigt sich, dass Wolfram-haltige TMDs stabiler sind als Molybdän-haltige, während Schwefel-haltige stabiler sind als Selen-haltige [95].

### 2.5.3 Optische Eigenschaften: Exzitonen und andere geladene Quasiteilchen in TMDs

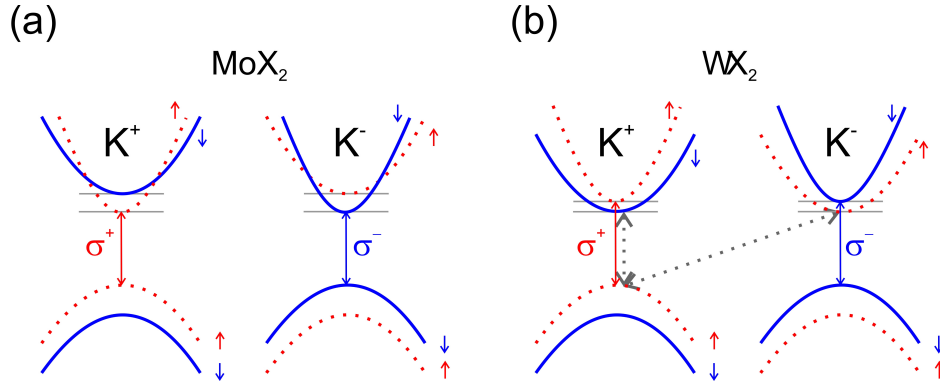
#### Bandstruktur von TMDs

Durch die Einschränkung auf zwei Dimensionen im Fall einer Monolage kommt es zu sehr starken Coulombwechselwirkungen [96, 97] zwischen Elektron und Löchern und damit auch zu den bereits erwähnten sehr großen Bindungsenergien [15, 98–102]. Zusätzlich zur Einschränkung der Dimension sind noch der orbitale Charakter der Bänder sowie die Kristallsymmetrie verantwortlich für die speziellen optischen Eigenschaften, so wie auch das besondere Verhältnis von Tal und Spin (siehe Kapitel 2.5.4) in TMDs. Im Volumenkristall besitzen TMDs eine indirekte Bandlücke mit einem Übergang zwi-

schen dem Leitungsbandminimum zwischen  $\Gamma$ - und  $K$ - Punkt und dem Valenzbandmaximum am  $\Gamma$ -Punkt [103, 104]. Die elektronischen Zustände am  $\Gamma$ -Punkt werden hauptsächlich durch Beiträge der  $p_z$ -Orbitale der Chalkogenatome und  $d_{z^2}$ -Orbitale der Übergangsmetalle gebildet, während die elektronischen Zustände am  $K$ -Punkt hauptsächlich in der Ebene der Übergangsmetalle liegen und von deren  $d_{x^2-y^2}$  ( $d_{xy}$ - (Valenzband) bzw.  $d_{z^2}$ -Orbitalen (Leitungsband) mit leichten Einflüssen der Chalkogen  $p_x \pm ip_y$ -Orbitale gebildet werden [105–107]. Da die Orbitale des  $\Gamma$ -Punktes im Valenzband und die des Punktes zwischen  $\Gamma$ - und  $K$ -Punkt im Leitungsband benachbarter Lagen erheblich überlappen, kommt es zu einer starken gegenseitigen Beeinflussung. Dies führt dazu, dass mit abnehmender Kristalldicke die indirekte Bandlücke größer wird, während die direkte Bandlücke am  $K$ -Punkt nahezu unverändert bleibt. Beim Übergang von Bilagendicke zu Monolagendicke passiert es, dass die direkte Bandlücke kleiner wird als die indirekte, was sich in deutlich verstärkter Photolumineszenz in der Monolage zeigt [10, 70].

### Spin-Tal-Kopplung

Verglichen mit Graphen gibt es in TMDs eine deutlich stärkere Spin-Bahn-Wechselwirkung aufgrund der schwereren Atome (W, Mo) im Gegensatz zum Kohlenstoff. Zudem spielen die  $d$ -Orbitale der Übergangsmetalle dabei eine Rolle. Am  $K$ -Punkt beträgt die Spin-Bahn-Aufspaltung zwischen 200 meV und 400 meV, je nachdem, ob es sich um Molybdän oder Wolfram handelt [106, 108–110]. Dies führt zu einer Aufspaltung in zwei Valenzbänder am  $K$ -Punkt, denen zwei exzitonische Übergänge, namentlich A- und B-Exziton, zugeordnet werden. Doch auch auf das Leitungsband hat die Spin-Bahn-Wechselwirkung einen Einfluss. Durch die Kompensation der Beiträge der  $p$ - und  $d$ -Zustände entsteht eine kleine Aufspaltung [105, 111–114]. In der Monolage kommt es zudem durch den Bruch der Inversionssymmetrie (im Gegensatz zu Graphen [110]) zu einer Kopplung von Elektronenspin (bzw. Lochspin) und dem Tal, in dem sich das Elektron befindet. Statt entarteter  $K$ -Punkte am Zonenrand der Brillouinzone, ergibt sich eine Aufspaltung in  $K^+$  und  $K^-$ . In einem  $K$ -Tal sitzen die Elektronen mit Spin nach oben, während im anderen  $K$ -Tal Elektronen mit Spin nach unten den niedrigsten Zustand besetzen. Je nachdem, ob es sich um Wolfram oder Molybdän handelt, ist der niedrigste elektronische Übergang vom Leitungs- ins Valenzband Spin-erlaubt oder Spin-verboten [115]. Bei Molybdän-haltigen TMDs ist der niedrigste Übergang Spin-erlaubt, während er bei Wolfram-haltigen TMDs verboten ist. Temperaturabhängige Messungen der Photolumineszenzintensität bestätigen dies [99, 116–118]. Eine weitere Folge des Bruchs der Inversionssymmetrie ist das Auftreten des Effekts der zweiten Harmonischen-Erzeugung unter Laserbeschuss [119–123]. Die Monolage TMD erzeugt



**Abbildung 2.10:** Schematische Einteilchenbandstruktur für ein TMD auf Molybdänbasis (a) und auf Wolframbasis (b). Man erkennt das unterschiedliche Vorzeichen der Spin-Bahn-Aufspaltung. Für die Wolfram-basierten TMDs sind zusätzlich das dunkle intra- und das dunkle inter-Tal Exziton eingezeichnet (graue gestrichelte Linien).

ein SHG-Signal, während die Bilage und geradzahliche Lagendicken mit Inversionssymmetrie kein SHG-Signal erzeugen [124–126].

### Exzitonen

Durch die Aufspaltung des Valenzbandes kommt es zu Spin-erlaubten und Spin-verbotenen Übergängen. Die Spin-erlaubten Übergänge nennt man „helle“ Exzitonen, während man bei Spin-verbotenen Übergängen von „dunklen“ Exzitonen [99, 115, 127, 128] spricht. In Abbildung 2.10 ist schematisch die Bandstruktur am  $K^\pm$ -Punkt für ein TMD gezeigt. Sowohl erlaubte als auch verbotene (dunkle) Übergänge sind eingezeichnet. Die Größe der Aufspaltung ist abhängig von der Elektron-Loch Coulomb-Austauschenergie [129, 130].

TMD-Monolagensysteme sind schon ausgiebig untersucht worden und in der Literatur bekannt [131]. Als nützliche Methode zur Feststellung, ob es sich um eine Monolage oder aber um eine dickere Flocke handelt, hat sich die Ramanspektroskopie erwiesen. Aus dem energetischen Abstand der beiden Phononenmoden  $A_{1g}$  und  $E_{2g}^1$  lässt sich feststellen, ob es sich um eine Monolage handelt. Der Abstand beider Moden wird im Monolagenfall geringer [132–135]. Zudem lassen sich Verspannungen im Material mithilfe der Ramanspektroskopie vermessen [136, 137].

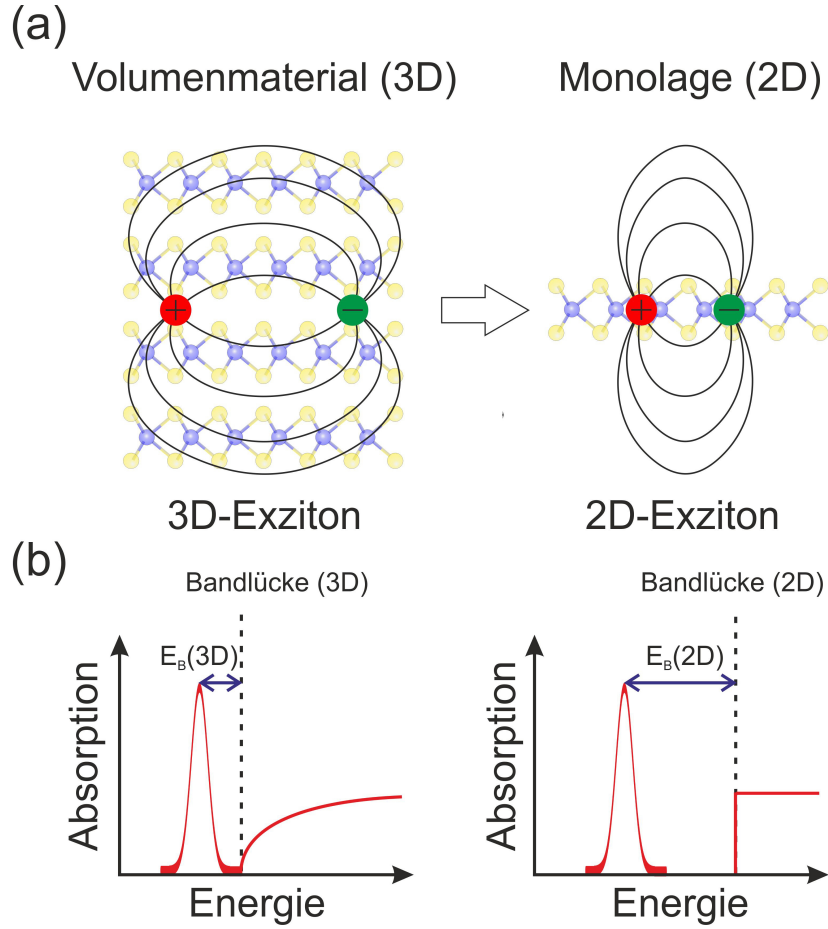
Unter Zuhilfenahme der Transmissions- und Reflektionsspektroskopie lassen sich relativ einfach Messungen an exzitonischen Zuständen vornehmen [101, 138–140]. Die Reflektionsspektren sind dabei dominiert von den exzitonischen Resonanzen. Neben dem A- und dem B-Exziton sind weitere höherenergetische Resonanzen sichtbar, welche höheren Übergängen in den Bändern entsprechen und die als C- und D-Exziton bezeichnet werden. Mithilfe von Ellipsometrie konnten zudem die Brechungsindizes der

TMDs bestimmt werden [141]. Es zeigt sich, dass diese ab ungefähr 800 nm aufwärts einen Wert zwischen 4 und 5 annehmen. Unterhalb von 550 nm fällt der Brechungsindex in den UV-Bereich stark ab.

Bei Raumtemperatur liegt das A-Exziton dabei je nach Material bei ungefähr 2,00 eV ( $\text{WS}_2$ ), 1,90 eV ( $\text{MoS}_2$ ), 1,65 eV ( $\text{WSe}_2$ ) oder 1,60 eV ( $\text{MoSe}_2$ ) [135, 141, 142]. Wolframhaltige Materialien liegen dabei mit ihrer exzitonischen Resonanz höherenergetischer verglichen zu Molybdän-haltigen Materialien und Schwefel-haltige höher als Selen-haltige TMDs. Erste Untersuchungen von  $\text{MoS}_2$ -Monolagen auf unterschiedlichen Substraten brachten dabei Verschiebungen des A-Exzitons von bis zu 50 meV hervor [143–145]. Ähnliche Werte wurden auch für  $\text{WSe}_2$  beobachtet [140, 144, 146–150]. Die Änderung der dielektrischen Umgebung hat dabei Einfluss auf die Exzitonbindungsenergie, den Exziton-Bohrradius und die lokale Dotierdichte. Der genaue Einfluss ist jedoch immer noch Bestandteil aktueller Untersuchungen und wird auch in dieser Arbeit genauer untersucht (siehe Kapitel 4 und Kapitel 5).

Es lassen sich nicht nur A-, B-, C- und D-Exiton unterscheiden, sondern auch angeregte Zustände der jeweiligen Exzitonen können gemessen werden. Für  $\text{WS}_2$  wurden angeregte Zustände bis zum 5s-Exziton für das A-Exziton gefunden [101] und daraus eine Exzitonenbindungsenergie von 320 meV bestimmt (wobei es hier Abweichungen vom typischen wasserstoffartigen Verlauf gibt). Eine weitere Methode der Untersuchung von Exzitonen stellt die Photolumineszenzspektroskopie dar. Da die Ladungsträger nach einer optischen Anregung nach unten in den energetisch günstigsten Zustand relaxieren, bevor sie rekombinieren und dabei Licht aussenden, ist es hauptsächlich möglich, das A-Exziton zu untersuchen. Im Monolagenfall ist die Photolumineszenz für alle vier TMDs stark und gut zu messen [70, 142, 151, 152].

Um die Bindungsenergie der Exzitonen zu bestimmen, benötigt man neben der energetischen Lage der Exzitonen  $E_X$  außerdem noch die Bandlücke der freien Teilchen  $E_g$ , um dann durch  $E_B = E_g - E_X$  die Bindungsenergie zu erhalten. Die Bestimmung der Bandlücke für freie Teilchen ist hingegen schwieriger, da sämtliche optische Spektren aufgrund der starken Bindungsenergie der Exzitonen von diesen dominiert werden. Ein Ansatz zur direkten Bestimmung der Bandlücke  $E_g$  ist die Rastertunnelspektroskopie [153]. Die gefundenen Werte der Bindungsenergie variieren recht stark. Für  $\text{WSe}_2$  wurden Werte von 0,37 eV bis 0,887 eV gefunden [15, 98, 154–156], für  $\text{WS}_2$  fanden sich Werte von 0,32 eV bis 0,929 eV [14, 15, 101, 102, 157, 158]. Für die Molybdän-haltigen TMDs wurden Exzitonbindungsenergien von knapp 0,5 eV [153, 154] für  $\text{MoSe}_2$  und Werte von 0,31 eV bis 0,57 eV für  $\text{MoS}_2$  gefunden [102, 156, 158–160]. Die großen Unterschiede können dabei auf mehrere Ursachen zurückgeführt werden. Zum Einen wäre da die Genauigkeit der Bandlückenbestimmung mittels Tastertunnelspektroskopie, zum Anderen kann das verwendete Substrat für diese Messung selbst auch einen Einfluss



**Abbildung 2.11:** (a) Schematische Darstellung von Exzitonen in Volumenmaterial und Monolage. Das Exziton in der Monolage ist stärker gebunden und die Feldlinien verlaufen zum größten Teil außerhalb des Probenmaterials, wodurch diese weniger stark abgeschirmt werden. (b) Zugehörige optische Absorptionsspektren. Durch die unterschiedliche Lage der Absorptionskanten in 3D und 2D und der unterschiedlichen Bindungsenergien  $E_B$  ändert sich an der energetischen Lage des Exzitons kaum etwas beim Übergang von 3D zu 2D.

auf die elektronische Struktur der TMDs nehmen und damit eine Substratabhängigkeit in diese Messung induzieren.

Eine weitere Möglichkeit, die Bindungsenergie zu bestimmen, ist das Betrachten der angeregten Zustände des Exzitons. Für ein ideales 2D-System sollten diese Zustände dem Gesetz für das 2D-Wasserstoffatom nach  $E_B^n = \mu e^4 / [2\hbar \epsilon_{eff}^2 (n - 1/2)^2]$  folgen [19, 161]. Es wurden jedoch deutliche Abweichungen von diesem wasserstoffartigen Verhalten gefunden [98, 101]. Diese sind auf die nicht-lokale dielektrische Abschirmung zurückzuführen, die mit der inhomogenen dielektrischen Umgebung der TMD Monolage assoziiert ist. Hierdurch kommt es zu einer Abschirmung des Coulombpotentials [162, 163], wodurch die Abstandsabhängigkeit des Potentials stark von der üblichen

$1/r$ -Beziehung abweicht. In Abbildung 2.11 ist schematisch die geänderte dielektrische Umgebung sowie der geänderte Einfluss auf die Feldlinien und die damit einhergehende Abschirmung gezeigt. Mit zunehmender Probendicke nimmt der relative Abstand wie erwartet zwischen Grund- und angeregtem Zustand ab [101, 116]. Mit weiteren Techniken, wie der Photolumineszenz-Anregungsspektroskopie (PLE) oder durch Photostrommessungen (PC), wurden ebenfalls angeregte Exzitonzustände in sämtlichen TMDs vermessen [100, 155, 158, 160].

Ein Nachteil aller bisher genannten Spektroskopietechniken ist, dass es sich dabei um Ein-Photonen-Spektroskopie handelt. Sie sind somit nur sensitiv gegenüber Dipol-erlaubten Absorptionsprozessen. Dies führt dazu, dass der Exziton-Grundzustand besonders stark in Erscheinung tritt, während die angeregten Zustände schwächer ins Gewicht fallen. Mit Ein-Photonen-Spektroskopie ist es zudem nur möglich, s-artige Zustände wie  $1s$ ,  $2s$ ,  $3s$  usw. zu untersuchen. Die p-artigen Zustände  $2p$ ,  $3p$ ,  $4p$ , usw. bleiben dabei dunkel und sind nicht detektierbar. p-artige Exzitonen lassen sich mithilfe von 2-Photonen-Prozessen sichtbar machen, während s-artige Dipol-verboden sind [164]. Durch 2-Photonen-Anregung wurden so die p-artigen Exzitonzustände von TMDs vermessen [155, 157, 165, 166]. Zudem sich können aufgrund der Symmetrie der TMD Monolagen oder eventueller Unordnungseffekte auch s-artige und p-artige Zustände mischen [167–169]. Die häufigste verwendete Spektroskopietechnik ist dabei die 2-Photonen-Anregungsspektroskopie (2P-PLE) [14, 98, 155, 157, 170]. Mit den so gemessenen Anregungsspektren lässt sich die Bindungsenergie der Exzitonen wieder durch Extrapolation bis zur Bandlücke der freien Teilchen [14, 98] oder aber mithilfe von theoretischen Modellen [155, 157] bestimmen. Die größten spektroskopischen Schwierigkeiten und Herausforderungen bestehen dabei in der korrekten Identifizierung der angeregten Zustände, zusätzlich erschwert durch das Mischen der Zustände und durch die Kopplung an Phononenmoden des Kristalls [171, 172]. Messungen intra-exzitonicer Übergänge im Infrarotbereich [148, 173] und Messungen des Bohrradius [140, 174–177] geben weitere Informationen über die Natur der Exzitonen in TMDs. Zusammenfassend lässt sich konsistent mit allen Messungen sagen, dass TMDs stark gebundene Exzitonen mit Bindungsenergien von mehreren 100 meV besitzen. Der zugehörige Bohrradius erstreckt sich über mehrere Gitterkonstanten und liegt in der Größenordnung von 1 nm. Dadurch besitzen diese 2D-Exzitonen sowohl Wannier- (großer Bohrradius) als auch Frenkel- (große Bindungsenergie) artigen Charakter. Beim Übergang von Volumenmaterial zur Monolage ändert sich an der energetischen Lage der Exzitonen nur wenig, da sich hier zwei konkurrierende Prozesse nahezu ausgleichen: Einer Renormalisierung [101, 153, 178] der Bandlücke steht eine Reduktion der Bindungsenergie entgegen. Durch die starke Abweichung vom klassischen  $1/r$ -Coulombpotential



zeigen auch die angeregten Zustände eine starke Abweichung vom klassischen Wasserstoffatom.

### Trionen und Biexzitonen

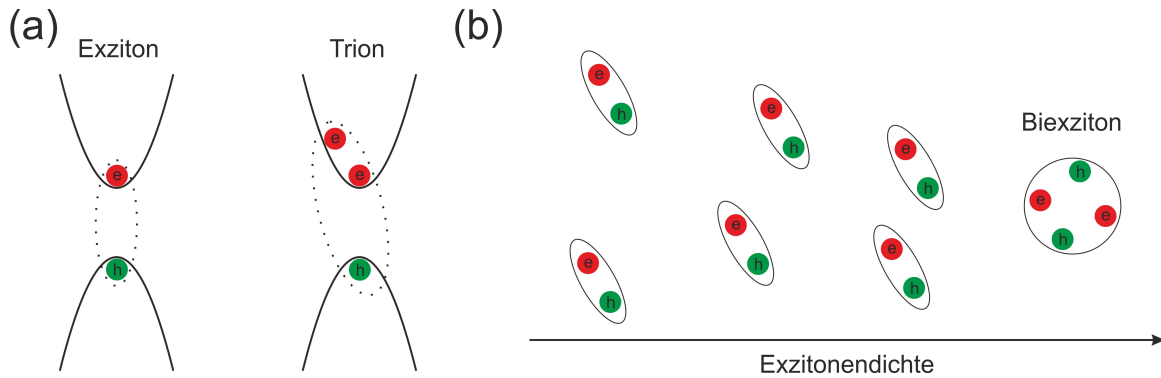
Regt man TMDs mit erhöhter Photonendichte an, so erhöht sich mit der Zahl der freien Ladungsträger ebenfalls die Zahl der Streuzentren für elastische und inelastische Exzitonenstreuung. Dies führt zu einer spektralen Verbreiterung [179–182]. Durch die erhöhte Zahl an freien Ladungsträgern ist es außerdem möglich, dass ein Exziton ein freies Elektron (oder Loch) einfängt und durch die Coulombwechselwirkung an sich bindet. Diesen 3-Teilchen-Komplex nennt man geladenes Exziton oder Trion [183–186]. Bei erhöhter Exzitondichte kann es so auch zur inelastischen Exzitonenstreuung kommen, wodurch sich ein 2-Exzitonen-Komplex bilden kann (gebundener 4-Teilchen-Zustand). Diesen Zustand bezeichnet man als Biexziton [97, 142, 187–189]. Zudem wurden Komplexe aus Exziton und Trion gefunden [190].

Da die am häufigsten verwendeten Substrate meist n-dotiert sind [191, 192], kommt es vornehmlich zur Ausbildung von negativ geladenen Exzitonen, jedoch existieren genauso positiv geladene Exzitonen [193]. Die Bindungsenergie der Trionen ist dabei in der Größenordnung von 10 % der Exzitonenbindungsenergie [184, 185], was sie selbst bei Raumtemperatur noch stabil macht. In Abbildung 2.12 sind diese Vielteilchen-Komplexe schematisch dargestellt. Neben der Detektion in Photolumineszenzspektren [184, 194, 195] lassen sich Trionen auch in Absorptionsspektren erkennen [101, 196]. Sie liegen energetisch stets unterhalb der Exzitonenresonanz aufgrund der Trionenbindungsenergie.

Durch das Anlegen einer externen Spannung an das Substrat kann die Dotierung mit Ladungsträgern durch das Substrat gesteuert werden [179, 185]. So ist es möglich, durch geeignete Wahl der Spannung zwischen rein exzitonischer Photolumineszenz und nahezu rein trionischer Photolumineszenz zu wechseln [185].

#### 2.5.4 Magnetische und chirale Eigenschaften von TMDs

Aufgrund der bereits erwähnten Kopplung von Elektronenspin und dem zugehörigen Tal in der Bandstruktur, ist es in TMDs möglich, selektiv nur eines der beiden  $K^{\pm}$ -Täler anzuregen und somit optisch die Tal-Polarisation zu kontrollieren und zu manipulieren. Durch Anregung mit zirkular polarisiertem Licht lässt sich ebenfalls Photolumineszenz mit vorzugsweise Anregungspolarisation detektieren [110, 197]. Dies wurde mithilfe von nicht zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen bereits für die TMDs  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WSe}_2$  und  $\text{MoS}_2$  gezeigt [80, 195, 197–202]. Bei nahezu resonanter Anregung konnten so Polarisationsgrade von bis zu 100% beobachtet werden. Je weiter entfernt

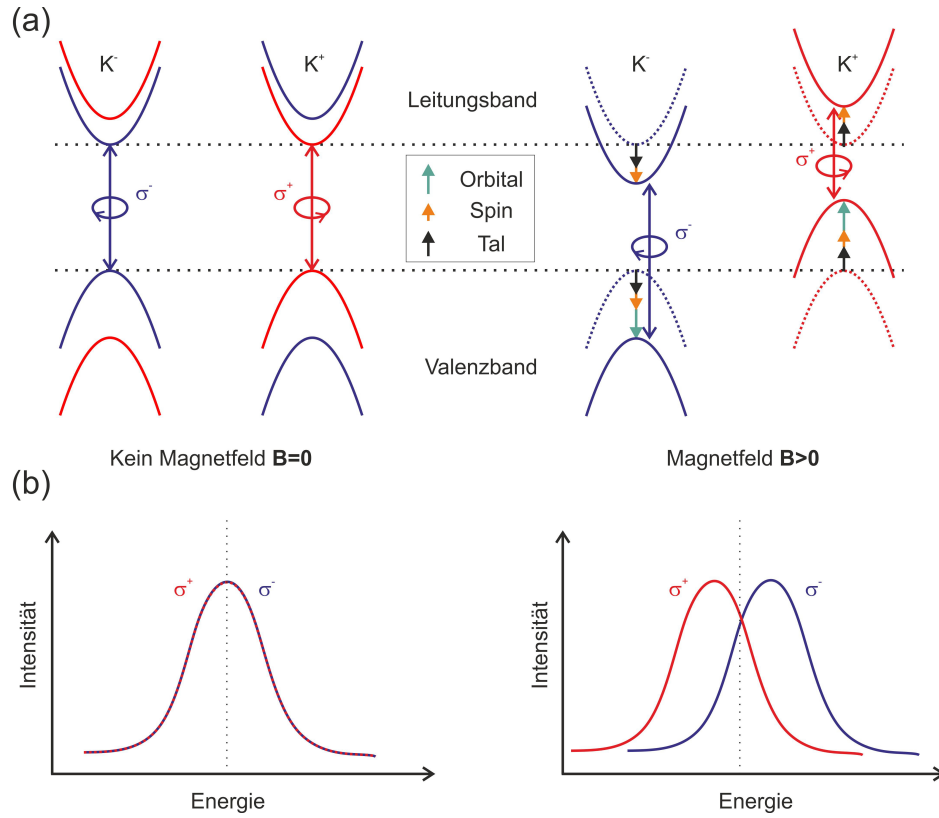


**Abbildung 2.12:** (a) Schematische Darstellung von Exziton und Trion. (b) Mit erhöhter Exzitonendichte bilden sich größere Komplexe aus zwei Exzitonen, die so genannten Biexzitonen.

von der Resonanz angeregt wird, desto geringer fällt der Grad der Polarisierung aus. Lediglich für  $\text{MoSe}_2$  konnten bei nicht-resonanter Anregung nur sehr geringe Polarisationsgrade ( $\approx 5\%$ ) verzeichnet werden [203]. Durch Anlegen eines hohen magnetischen Feldes und fast resonanter Anregung ist es erst möglich, auch in  $\text{MoSe}_2$  hohe Polarisationsgrade zu erreichen [204]. Es wurde zudem von zirkular polarisierter Emission (Elektrolumineszenz) in TMD-basierten Lichtemittern berichtet [205, 206], was einen Hinweis auf das technologische Potential dieser Materialien liefert.

Zeitaufgelöste Messungen sind ein nützliches Hilfsmittel um einen Einblick in die Dynamik der Photolumineszenz und ihre Polarisierung zu erhalten. In primitiver Betrachtungsweise würde man sehr lange Zeitskalen für den Zerfall einer induzierten Polarisierung erwarten, da für den Zerfall stets eine große Änderung des Impulses, verbunden mit einem Spin-Flip durch Streuung von einem Tal in das andere, von Nöten ist [110]. Tatsächlich jedoch sind die gemessenen Zeiten für den Polarisationszerfall sehr gering (einige ps). Durch polarisations- und zeitaufgelöste Photolumineszenzspektroskopie, Anrege-Abfrage-Experimente und zeitaufgelöste Messung des Kerr-Effekts wurden diese schnellen Zeiten in allen TMDs bestimmt [201, 207–212]. Deutlich längere Zeiten (Nanosekunden bis Mikrosekunden) ließen sich bei Proben mit indirekten Exzitonen in Heterostrukturen [213] oder an dunklen Exzitonen [214] messen.

Erklären lassen sich die kurzen Zeiten der Exzitonen in TMD-Monolagen durch die Tatsache, dass es sich um polarisierte Exzitonen mit starker Coulombwechselwirkung und nicht um einzelne Ladungsträger mit Spin und Tal-Polarisation handelt. Durch die starke langreichweitige Austauschwechselwirkung zwischen Löchern und Elektronen eröffnen sich neue Zerfallsmechanismen, welche die Zeiten stark verkürzen [215–219]. Es kommt zu einer teilweisen Mischung der Zustände des Valenzbandes mit den Elektronenzuständen des Leitungsbandes und der Zustände des Leitungsbandes mit den Lochzuständen. Ein Exziton mit Elektron in einem  $K$ -Tal kann rekombinieren und



**Abbildung 2.13:** (a) Schematische Darstellung der Bandstruktur in den beiden  $K$ -Tälern mit und ohne angelegtem externen Magnetfeld. Bei der Aufspaltung wirken drei Beiträge mit: Spin-, Orbital- und Talbeiträge. Die Entartung zwischen beiden Tälern wird aufgehoben. (b) Zugehörige Photolumineszenzspektren mit der auftretenden Verschiebung zwischen  $\sigma^+$ - und  $\sigma^-$ -Komponente.

dabei ein Exziton im anderen  $K$ -Tal erzeugen, ohne dabei Impuls zu übertragen. Der Übertrag erfolgt rein elektrodynamisch. Das  $\sigma^+$ - und das  $\sigma^-$ -polarisierte Exziton sind dann keine Eigenzustände des Systems mehr. Dies führt zu einer raschen Abnahme der initiierten Exzitonen-Polarisation [215, 220]. Während Anregung mit zirkular polarisiertem Licht eine Tal-Polarisation erzeugt [110], besitzen TMDs ebenfalls die Eigenschaft, eine lineare Polarisation bei der Anregung auch in der Emission zu erhalten: es bildet sich eine kohärente Überlagerung von Zuständen im  $K^+$ - und im  $K^-$ -Tal aus (Tal-Kohärenz) [195, 207, 221, 222].

Durch extern angelegte Magnetfelder ist es möglich, diese kohärente Überlagerung der Zustände zu drehen [144, 223, 224]. Mithilfe von pseudo-Magnetfeldern, erzeugt durch zirkular polarisierte Anregungen, und unter Ausnutzung des Stark-Effekts ist ebenfalls eine Drehung dieses kohärenten Zustands möglich [225].

Ohne äußere magnetische Felder sind das  $K^+$ - und das  $K^-$ -Tal energetisch entartet und durch Zeitumkehrsymmetrie miteinander in Beziehung gesetzt. Durch Anlegen ei-

Material	g-Faktor (A-Exziton)	g-Faktor (B-Exziton)	g-Faktor (Trion)
WS <sub>2</sub>	$3,94 \pm 0,04$ [175]	$3,99 \pm 0,04$ [175]	-
WSe <sub>2</sub>	$3,70 \pm 0,20$ [170]	-	$4,00 \pm 0,50$ [232]
	$4,37 \pm 0,15$ [231]	-	$6,28 \pm 0,32$ [231]
	$4,00 \pm 0,50$ [232]	-	-
	1,57 bis zu 2,86 [230]	-	-
MoS <sub>2</sub>	$4,00 \pm 0,20$ [175]	$4,65 \pm 0,17$ [175]	-
MoSe <sub>2</sub>	$3,80 \pm 0,20$ [170, 229]	-	$3,80 \pm 0,20$ [229]
	$4,10 \pm 0,20$ [226]	-	$4,10 \pm 0,20$ bis $6,20 \pm 0,20$ [226]

**Tabelle 2.1:** Übersicht der bisher in der Literatur bekannten g-Faktoren mit Literaturverweis in Klammern

nes äußeren magnetischen Feldes an eine TMD Monolage (Faraday-Geometrie) kann diese Symmetrie aufgebrochen werden. Dies hat zwei Effekte zur Folge: Die beiden Zustände des  $K^+$ - und des  $K^-$ -Tals spalten energetisch aufgrund des Zeeman-Effekts auf. Dies ist in Abbildung 2.13 exemplarisch dargestellt. Misst man nun die  $\sigma^+$ - und die  $\sigma^-$ -Komponente der Photolumineszenz, die aus dem  $K^+$ - bzw. dem  $K^-$ -Tal emittiert werden, so ergibt sich die Aufspaltung zu  $\Delta_{Zeeman} = E(\sigma^+) - E(\sigma^-)$ . Diese Aufspaltung hängt linear vom angelegten Magnetfeld ab. Es wurden zahlreiche Studien an TMDs in externen Magnetfeldern durchgeführt [170, 226–234]. Aus der gemessenen Aufspaltung der beiden Komponenten lässt sich der g-Faktor für das jeweilige Material berechnen. Er ist über folgende Beziehung mit der Aufspaltung verknüpft:

$$\Delta_{Zeeman} = g_{Exziton} \mu_B B_z$$

$\mu_B$  ist das Bohr'sche Magneton  $B_z$  beschreibt die Stärke des senkrecht zur Probenoberfläche angelegten magnetischen Feldes. Die bis jetzt gefundenen g-Faktoren für das A-Exziton und das Trion sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. Neben der linearen Aufspaltung der Zustände mit dem Feld gibt es auch eine quadratische Abhängigkeit der Exzitonenergie vom magnetischen Feld  $\vec{B}$ , die so genannte diamagnetische Verschiebung [235–237]. Diese Verschiebung ist sehr klein und deshalb erst bei sehr großen Magnetfeldern sicht- und messbar. Stier et al. bestimmten in Feldern von bis zu 65 Tesla die diamagnetische Verschiebung in WS<sub>2</sub>-Monolagen zu  $0,32 \pm 0,02 \mu\text{eV}/\text{T}^2$ . Für Volumenmaterial fand sich ein doppelt so hoher Wert [175]. Ähnliche Werte wurden für WSe<sub>2</sub> und MoSe<sub>2</sub> gemessen [238].

Der genaue physikalische Hintergrund des g-Faktors dieser Größe ist noch nicht abschließend geklärt. Die Kenntnis der Aufspaltung der einzelnen Tal- und Spinzustände ist jedoch unabdingbar, wenn man gezielt Bauteile entwickeln möchte, die diese Zu-

stände manipulieren sollen. Außerdem liefert der g-Faktor wichtige Informationen über den Einfluss der an den optischen Übergängen beteiligten höheren Bänder, ähnlich dem Einfluss des effektive-Masse-Tensors [170, 229].

Bei der Berechnung von g-Faktoren in TMDs existieren zwei unterschiedliche Ansätze. Der erste Ansatz basiert auf dem Blochtheorem sowie der  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{p}$ -Störungstheorie und verbindet den g-Faktor mit Parametern aus der Bandstrukturechnung [229]. Der zweite Ansatz ist ein atomistischer Ansatz, bei dem nahezu isolierte Atome betrachtet werden und die g-Faktoren für Valenz- und Leitungsbandzustände mit den Spin- und Orbitalbeiträgen der einzelnen an den Bändern beteiligten  $d_{z^2}$ - und  $d_{(x+iy)^2}$ -Atomorbitale in Verbindung gebracht werden [166, 230]. Eine Kombination dieser beiden Ansätze ist Gegenstand aktueller theoretischer Forschungen [239].

Das Anlegen eines externen magnetischen Feldes in der Monolagenebene (Voigt-Geometrie) zeigt keinen Einfluss auf die Tal-Polarisation und spaltet die Zustände nicht auf [198, 199, 240], was aus Symmetrieüberlegungen auch nicht zu erwarten wäre. Dieses Magnetfeld kann jedoch dazu genutzt werden, Spin-verbotene dunkle Übergänge sichtbar zu machen, da das in der Ebene angelegte Magnetfeld das Spin-Übergangsverbot aufweicht und somit die zuvor dunklen Zustände in einem optischen Experiment sichtbar macht [241].

### 2.5.5 Heterostrukturen

Da TMDs aus, in sich sehr stabilen, Einzellagen bestehen, ist es möglich, verschiedene Arten von TMDs übereinander zu Heterostrukturen zu stapeln [242–244]. Diese müssen dabei nicht wie bei der klassischen Epitaxie gitterangepasst sein, sondern können nahezu ungeachtet ihrer Gitterkonstante übereinander geschichtet werden - analog zu Lego-Bausteinen. Diese Art der Stapelung erweitert noch die Möglichkeiten, diese Materialien in optoelektronischen Bauteilen zu verwenden [245, 246], da auf diese Weise gezielte Bandstrukturlandschaften durch Stapelung kreiert werden können.

Die Analogie zum Lego ist dabei allerdings vereinfachend, da Studien zeigten, dass der Winkel zwischen den einzelnen Lagen einen großen Einfluss auf die Wechselwirkung und mögliche Energie- und Ladungstransfers zwischen den Lagen hat [247–250]. In Heterostrukturen kann es bei geeigneter Wahl der Materialien zur Ausbildung so genannter inter-Layer-Exzitonen kommen. Dabei ist das Loch in einem Material lokalisiert, während sich das Elektron im anderen Material befindet [251–255]. Größter Forschungsschwerpunkt auf diesem Gebiet ist aktuell die Klärung der Frage, wie die Bandstrukturen relativ zueinander liegen, um so genauere Vorhersagen treffen zu können, welche Materialien wie kombiniert werden müssen, um eine gewünschte Eigenschaft aufzuweisen [252, 256–259].

Ebenso wie in Monolagen existieren auch in Heterostrukturen dunkle exzitonische Übergänge, die sehr lange Lebenszeiten aufweisen [240]. Trotz der schwachen Wechselwirkung zwischen den Lagen, werden die physikalischen Eigenschaften maßgeblich vom Winkel zwischen den Lagen [260], der kristallinen Orientierung der einzelnen Lagen [261] und dem Abstand der Lagen beeinflusst [84, 262, 263]. Außerdem wurden inter-Layer-Exzitonen in Bilagen eines Materials gefunden [264]. Für weitere Informationen über Heterostrukturen sei hier auf die Referenzen [13, 242, 265–268] verwiesen. Neben der Stapelung von halbleitenden TMDs hat sich eine weitere Stapelfolge als vorteilhaft erwiesen. Zur Erhöhung der Monolagenqualität lassen sich diese mit hexagonalem Bornitrid (hBN) [269] einkapseln. Dabei handelt es sich um einen Isolator mit großer Bandlücke (größer als 5 eV [270]) bei Raumtemperatur. Dadurch ist dieser transparent im Bereich der exzitonischen Emission der TMDs. Die Einkapselung steigert die Photolumineszenzausbeute [271]. Ebenso verringert sich die Halbwertsbreite der Emission. Diese wird signifikant schärfer [144, 150, 272]. Bei qualitativ sehr hochwertigen Proben wurden sogar Halbwertsbreiten in der Größenordnung der natürlichen Linienbreite (2 meV [180, 182, 209, 273, 274]) ohne Verbreiterung gemessen. hBN verbessert dabei die Probenqualität durch eine drastische Senkung der lokalen Dotierung, wodurch es zu mehr exzitonischer und weniger trionischer Photolumineszenz kommt. Zudem sorgt es für eine homogenere Ladungsträgerverteilung und erhöht die Ladungsträgermobilität [275–277].

## 3 Experimentelle Realisierung

In diesem Kapitel werden die verwendeten Versuchsaufbauten kurz vorgestellt. Es kamen hauptsächlich drei unterschiedliche Aufbauten zum Einsatz. Zum einen ein Ramanmikroskop (Kapitel 3.1) und zum anderen ein Messplatz mit Magnetkryostat (Kapitel 3.2). Der dritte Aufbau ist ein Mikro-Photolumineszenz-Aufbau, mit dem neben zeitintegrierten und zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen sowohl Reflektionsmessungen als auch die Messung höher Harmonischer durchgeführt werden können (Kapitel 3.3). In Kapitel 3.4 wird dann noch die Herstellung und Präparation der 2D-Monolagen und Heterostrukturen vorgestellt.

### 3.1 Ramanmikroskopaufbau

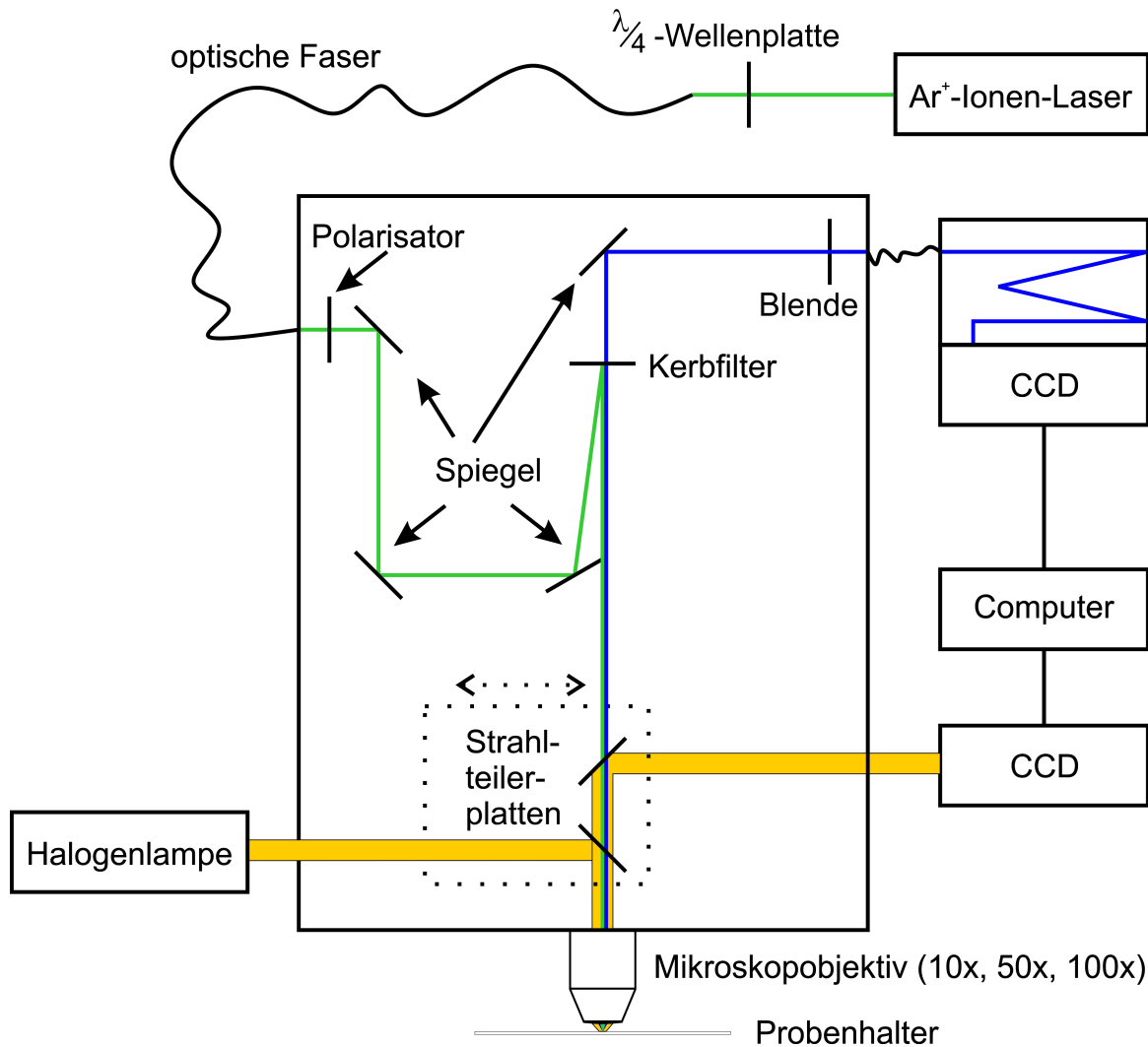
Der im Rahmen dieser Dissertation verwendete Aufbau zum Messen von Ramanspektren ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Es handelt sich um ein kommerziell erhältliches Mikroskop<sup>1</sup> mit einem zusätzlichen Ramananbau. Als Lichtquelle kommt ein Argon-Ionen-Laser<sup>2</sup> mit einer Zentralwellenlänge von 514,5 nm zum Einsatz. Die Ausgangsleistung des Lasers beträgt rund 80 mW. Das linear polarisierte Licht des Lasers wird mithilfe einer  $\lambda/4$ -Wellenplatte in zirkular polarisiertes Licht gewandelt und mithilfe einer Glasfaser in das Mikroskop geleitet. Nach Verlassen der optischen Faser wird das Laserlicht durch einen Laserlinien-Interferenzfilter geleitet, der dafür sorgt, dass nur das Laserlicht und nicht noch vorhandene Plasmalinen passieren können. Diese Plasmalinen würden die Ramanmessung verfälschen, da sie sehr scharf sind (ähnlich den Ramanlinien) und zudem um einige Größenordnungen intensiver sein können als die relativ schwache Ramanstreuung. Hinter dem Laserfilter befinden sich bewegliche Polarisatoren, sodass man bei Bedarf entweder p-polarisiert oder s-polarisiert anregen kann. Über einen Kerbfilter<sup>3</sup> wird der Laserstrahl dann unter einem kleinen Winkel in den Strahlengang des Mikroskops eingekoppelt. Dieser Filter reflektiert dabei nur die Laserwellenlänge und lässt alle anderen Wellenlängen nahezu ungeschwächt passieren. Das so eingekoppelte Laserlicht wird über Spiegel zum Objektivrevolver geleitet, in dem 3 verschiedene Objektive mit den Vergrößerungen 10 x, 50 x und 100 x zur Verfü-

---

<sup>1</sup>Olympus BX 41

<sup>2</sup>„Melles Griot 543-GS-A03“

<sup>3</sup>Kaiser Optical Systems 514,5 nm SuperNotch-Plus holographic notch filter



**Abbildung 3.1:** Schemazeichnung des verwendeten Ramanmikroskopaufbaus. Über einen Kerbfilter wird der Argon-Ionen-Laser eingekoppelt. Das von der Probe zurückgestreute Licht wird nach Passieren des Kerbfilters über eine optische Faser in ein Spektrometer geleitet, wo es spektral aufgespalten wird und mit einer CCD-Kamera detektiert wird. Über eine verschiebbare Vorrichtung lassen sich zwei Strahlteilerplatten in das Mikroskop einführen, um so auf einer weiteren CCD ein Bild der Probe sehen zu können. Dazu steht eine Halogenlampe als Lichtquelle zur Verfügung. Es kann zwischen verschiedenen Vergrößerungen (Objektiven) gewählt werden (10 x, 50 x, 100 x).



gung stehen. Mit dem am stärksten vergrößernden Objektiv ist es möglich, den Laser auf eine Fokusgröße von knapp  $2\text{ }\mu\text{m}$  herunter zu fokussieren. Bei den anderen Objektiven ist die Fokusgröße entsprechend größer.

Durch das gleiche Objektiv wird das an der Probe gestreute Licht wieder aufgesammelt und kollimiert durch den Kerbfilter geleitet. Dies hat zur Folge, dass rückgestreutes Laserlicht herausgefiltert wird und nur von der Laserwellenlänge verschiedenes Licht durch den Filter kommt. Dadurch ist es möglich, Ramanverschiebungen von 200 relativen Wellenzahlen oder größer zu vermessen. Bei niedrigeren Verschiebungen ist das dennoch transmittierte Laserstreulicht viel stärker als die Ramanlinien selbst, sodass diese sich nicht mehr messen lassen. In den Strahlengang hinter dem Kerbfilter können bei Bedarf erneut Polarisatoren geschoben werden. Das Licht wird dann wieder in eine optische Faser eingekoppelt und an ein Spektrometer<sup>4</sup> geleitet. Das Spektrometer selbst besitzt 50 cm optischen Weg und spaltet das Licht mithilfe eines Gitters<sup>5</sup> spektral auf. Das aufgespaltene Licht wird mithilfe einer Stickstoff-gekühlten CCD-Kamera detektiert. Die erreichte Auflösung beträgt ungefähr 1 Wellenzahl ( $1/\text{cm}$ ). Zur optischen Kontrolle, das heißt, um sehen zu können, wo auf der Probe man gerade misst, kann man zwei weitere Strahlteilerplatten in das Mikroskop einführen, die dann das Licht einer Halogenlampe zum Beleuchten der Probe in das Mikroskop leiten und das Bild der Probe auf eine kleine CCD-Kamera<sup>6</sup> leiten. Zur eigentlichen Messung werden diese Strahlteiler wieder entfernt, um maximales Signal zu erhalten. Zur zusätzlichen Erhöhung der räumlichen Auflösung, befindet sich am Ausgang des Mikroskops eine weitere Blende, die stufenlos in ihrer Größe verändert werden kann und es so auch erlaubt, Bereiche der Probe zu vermessen, die kleiner als der vom Laser ausgeleuchtete Bereich sind.

## 3.2 Magnetmessplatz

Zur Messung der Magnetfeldabhängigkeit der Photolumineszenz an 2D-Materialien wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Magnetkryostat der Firma Oxford verwendet<sup>7</sup>. Dieser ist mit supraleitenden Spulen ausgestattet und erlaubt es, Felder von bis zu 7 Tesla anzulegen. Da der gesamte Kryostat drehbar gelagert ist, ist es möglich dieses Feld sowohl in Faraday-Geometrie (Magnetfeldlinien parallel zur Probenoberflächennormalen) als auch in Voigt-Geometrie (Magnetfeldlinien senkrecht zur Probenoberflächennormalen) anzulegen. Eine Zeichnung des Aufbaus ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Die Probe wird dazu an einem nicht-magnetischen Halter zwischen den Spulen be-

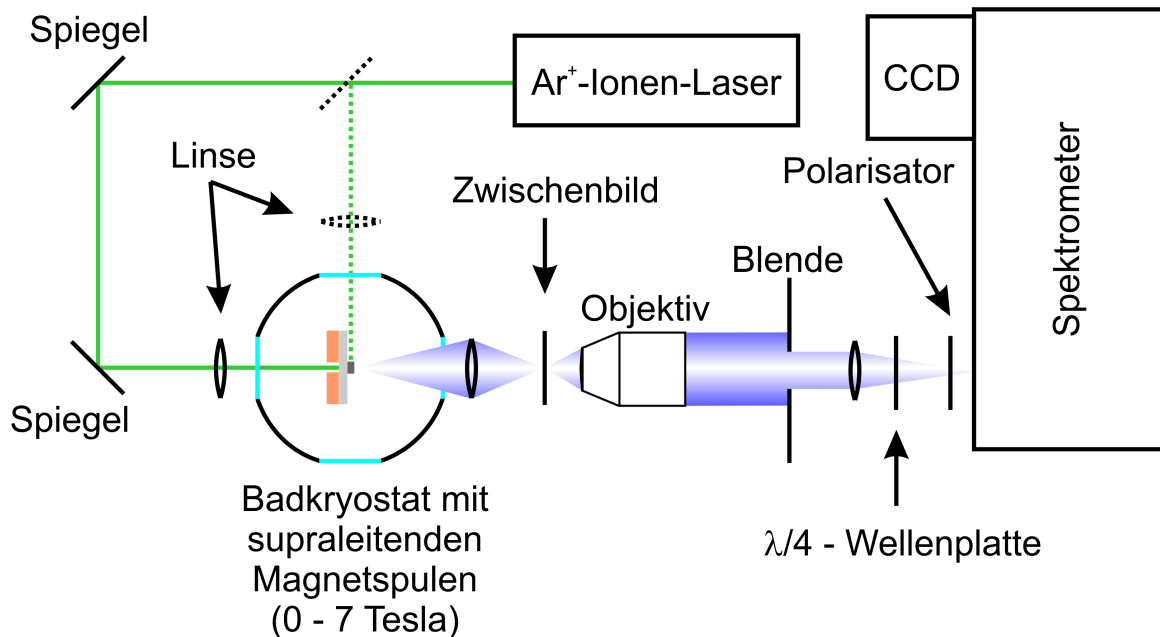
---

<sup>4</sup> Acton Research Systems Spectra Pro 500

<sup>5</sup> 1200 Linienpaare pro Millimeter

<sup>6</sup> Microsoft Life Cam HD-3000

<sup>7</sup> SM4000 Compact 7,5/8,5T



**Abbildung 3.2:** Schematische Darstellung des Magnet-Photolumineszenz-Aufbaus. Hier exemplarisch mit einem Argon-Ionen-Laser als Anregungsquelle gezeigt. Das Licht des Lasers wird entweder von hinten oder von der Seite auf die Probe, welche sich in einem Kryostaten mit supraleitenden Magnetspulen befindet, fokussiert. Die ausgesendete Lumineszenz wird mithilfe von Linsen und einem Objektiv auf ein Spektrometer fokussiert. Durch Drehen der  $\lambda/4$ -Wellenplatte kann zwischen  $\sigma^+$ - und  $\sigma^-$ -Polarisation gewählt werden.

festigt und befindet sich selbst in einem Badkryostaten, der mithilfe von flüssigem Helium und gleichzeitigem Abpumpen mittels einer Vorvakuumpumpe auf eine Temperatur von bis zu 1,5 Kelvin herunter gekühlt werden kann.

Als Anregungsquellen können dabei verschiedene Laser zum Einsatz kommen (Argon-Ionen 514,5 nm, Nd:YAG 532 nm, Laserdioden 442 nm, 635 nm). Diese werden über Spiegel in den Kryostaten gelenkt und dann mithilfe einer Linse auf die Probe fokussiert. Handelt es sich dabei um Proben mit einem durchsichtigen Substrat, so erfolgt die Lasereinkopplung von hinten durch das Substrat auf die Probe. Bei intransparenten Substraten erfolgt eine Einkopplung unter flachen Winkeln von der Seite. Aufgrund der Maße des Kryostaten und der Distanz von rund 12 cm zwischen Kryostatscheibe und Probe muss auf den Einsatz von Mikrosokopobjektiven verzichtet werden. Die von der Probe emittierte Photolumineszenz wird anschließend mithilfe einer Linse gesammelt und in ein Zwischenbild abgebildet. Dieses reelle Zwischenbild wird dann mithilfe eines 10x-Objektives vergrößert und der relevante Bildausschnitt mit einer variablen Blende selektiert. Das Licht der Probe wird danach durch eine Linse auf den Eintrittsspalt eines Spektrometers<sup>8</sup> fokussiert. Dabei durchläuft das Licht noch eine  $\lambda/4$ -

<sup>8</sup>Acton Research Systems Spectra Pro 1200

Wellenplatte, die aus zirkular polarisiertem Licht linear polarisiertes Licht macht. Vor dem Eingangsspalt befindet sich dann noch ein Linearpolarisator. Durch Drehen der Wellenplatte ist es möglich zu selektieren, welche zirkulare Polarisation in das Spektrometer gelangt ( $\sigma^+$  oder  $\sigma^-$ ). Das Spektrometer selbst besitzt 1,2 m optische Weglänge und spaltet das Licht mithilfe eines Gitters mit 1200 Strichen pro mm spektral auf. Zur Detektion wird eine luftgekühlte CCD-Kamera der Firma Andor<sup>9</sup> verwendet. Sowohl das Spektrometer als auch die Kamera werden mit einem LABVIEW-Programm ausgelesen. Das Magnetfeld lässt sich ebenfalls mithilfe des Computers steuern. Zur Vermessung der Tal-Kohärenz (Kapitel 6.3) erfolgt die Anregung mit definiert linear polarisiertem Licht und im Detektionspfad wird die  $\lambda/4$ -Wellenplatte durch eine  $\lambda/2$ -Wellenplatte ersetzt, sodass nun nicht mehr in einer zirkular polarisierten Basis, sondern in einer linear polarisierten Basis detektiert wird. Da der Polarisator vor dem Eingangsspalt des Spektrometers nicht bewegt wird, ist sichergestellt, dass stets die gleiche Polarisation im Spektrometer und auf der CCD landet, sodass hier keine zusätzliche Polarisationsabhängigkeit entstehen kann.

### 3.3 Mikro-Photolumineszenz Mikroskop

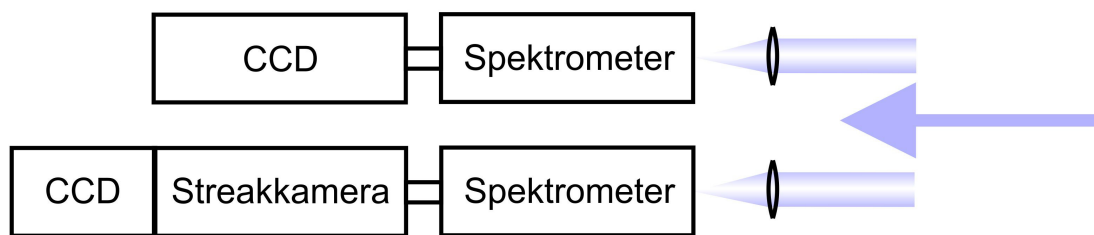
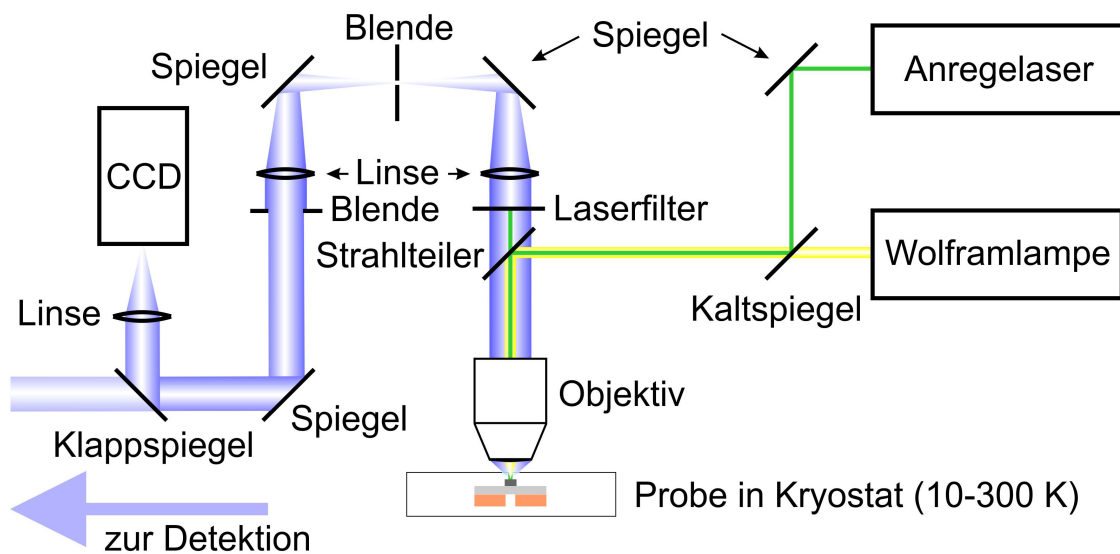
Der verwendete Mikro-Photolumineszenz-Aufbau ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Es handelt sich um einen konfokalen Mikroskopaufbau. Zur Beleuchtung der Probe steht eine Wolframlampe zur Verfügung. Diese wird mit einer kurzbrennweitigen Linse auf eine kleine Blende fokussiert, anschließend kollimiert (um dem Ideal der punktförmigen Lichtquelle näher zu kommen) und über einen Strahlteiler in das Mikroskopobjektiv geleitet (in der Abbildung vereinfacht dargestellt). Beim Objektiv handelt es sich um ein 60x-Objektiv der Firma Nikon<sup>10</sup>. Dieses besitzt einen ausreichend großen Arbeitsabstand (1,5 mm), sodass die Probe in einen Kryostaten<sup>11</sup> verbaut werden kann. Das vom gleichen Objektiv wieder kollimierte Licht passiert erneut den Einkoppelstrahlteiler und durchläuft anschließend einen Laserfilter, welcher das Laserlicht blockiert. Dabei handelt es sich zumeist um einen Langpassfilter. Mithilfe einer Linse ( $f = 20$  cm) wird der Strahl nun auf eine Blende fokussiert. Hier entsteht ein reelles Zwischenbild der Probe. Durch Verschließen der Blende ist es möglich, die örtliche Auflösung der Messung zu verbessern und unnötiges Streulicht in der Zwischenebene abzuschneiden. Anschließend wird das Licht mit einer Linse ( $f = 20$  cm) kollimiert. Der kollimierte Strahl passiert erneut eine Blende, welche es erlaubt, den zu messenden Bereich im Impulsraum zu beschneiden. Dadurch ist es möglich, nur bestimmte Öffnungswinkel des Objektivs zu vermessen. Ist dies nicht gewünscht, bleibt die Blende vollständig geöffnet.

---

<sup>9</sup>iDus DU 420A-OE

<sup>10</sup>Plan Fluor ELWD 60x/0.7

<sup>11</sup>Cryovac „Micro-Kryosat“



**Abbildung 3.3:** Schematische Darstellung des Mikro-Photolumineszenz-Aufbaus. Zur Anregung wird ein Laser über einen Kaltspiegel in den Strahlengang des Weißlichts einer Halogenlampe gekoppelt. Die Probe befindet sich in einem Kryostaten, der Tieftemperaturmessungen bis 10 K erlaubt. Mithilfe eines Klappspiegels kann das Bild der Probe betrachtet werden. Zur Detektion stehen sowohl ein Spektrometer mit stickstoffgekühlter CCD als auch ein Spektrometer mit einer nachgeschalteten Streak-Kamera zur Verfügung.

Im anschließenden Detektionspfad lässt sich ein Klappspiegel einbringen, welcher das Licht durch eine Linse ( $f = 30\text{ cm}$ ) auf eine CCD-Kamera<sup>12</sup> abbildet und somit als optische Kontrolle dient. Es kann zwischen zwei verschiedenen Detektionspfaden gewählt werden, auf die in den nachfolgenden Unterkapiteln noch genauer eingegangen wird. Außerdem wird dabei noch genauer auf die verwendeten Pumplaser eingegangen.

### 3.3.1 Zeitintegrierte Messungen

Der erste zur Verfügung stehende Detektor ist eine mit flüssigem Stickstoff gekühlt Silizium CCD-Kamera<sup>13</sup>. Diese befindet sich hinter einem Spektrometer der Firma

<sup>12</sup>Blackfly USB U3-2356C-C

<sup>13</sup>Roper Scientific LN/CCD-1100-PF/UV

Princeton Instruments<sup>14</sup>. Das Spektrometer spaltet das einfallende Licht mit einem optischen Weg von 30 cm und mithilfe eines Strichgitters mit 300 Strichen pro mm spektral auf. Als Alternative steht noch ein Gitter mit 1200 Strichen pro mm zu Verfügung. Als Anregungsquelle standen dabei im Wesentlichen zwei Laser zur Verfügung. Zum Einen ein im Dauerstrichbetrieb laufender Nd:YAG-Laser mit einer Zentralwellenlänge von 532 nm und zum Anderen ein gepulster Titan-Saphir-Laser (Ti:Sa) mit variabler Zentralwellenlänge. Außerdem stand noch ein Modul zur Erzeugung höher harmonischer zu Verfügung, welches den verfügbaren Anregungswellenlängenbereich erweitert. Darauf wird im folgenden Kapitel 3.3.2 noch ausführlicher eingegangen.

### 3.3.2 Zeitaufgelöste Messungen (TRPL)

Für die zeitaufgelösten Photolumineszenzmessungen kam ein gepulster Ti:Sa-Laser<sup>15</sup> zum Einsatz. Dieser wird mithilfe eines Nd:YAG Lasers<sup>16</sup> mit einer Zentralwellenlänge von 532 nm gepumpt. Die Leistung des Pumplasers kann dabei auf bis zu 11 Watt eingestellt werden. Um einen temperaturstabilen Dauerbetrieb zu gewährleisten, wurde die Leistung jedoch bei 9,5 Watt begrenzt. Im Pulsbetrieb ist der Ti:Sa dabei passiv Moden-gelockt aufgrund des nichtlinearen Kerr-Effekts im Saphirkristall. Zur Kompensation der Dispersion innerhalb des Pulses sind eine Reihe von Glasprismen in die Kavität eingebaut. Insgesamt führt dies zu Laserpulsen mit einer zeitlichen Länge von ungefähr 100 fs bei einer Repetitionsrate von 80 MHz. Zwischen zwei Pulsen vergehen somit 12,5 ns. Durch diese beiden Kennzahlen sind auch schon die oberen und unteren Grenzen der Zeitauflösung gegeben. Der Ti:Sa läuft in der TEM<sub>00</sub>-Grundmode und emittiert linear polarisiertes Licht. Aufgrund des verwendeten Laserspiegelsatzes und der zur Verfügung stehenden Pumpleistung, lässt sich die Emissionzentralwellenlänge von rund 690 nm bis knapp über 1000 nm verschieben. Die Halbwertbreite der gaussförmigen Emission beträgt dabei rund 10 nm. Zur Verringerung von Wasserabsorptionen im Nahinfrarotbereich wird die Laserkavität mit gasförmigem Stickstoff geflutet, um so die Luftfeuchtigkeit drastisch zu senken. Zur Erweiterung des verfügbaren Wellenlängenbereichs des Lasers, kann dieser zusätzlich durch ein Modul gelenkt werden, in dem mithilfe nichtlinearer Kristalle höher Harmonische der Laserfundamentalen erzeugt werden. Es handelt sich dabei um ein Modul der Firma CSK Optronics<sup>17</sup>. Der Laserstrahl des Ti:Sa wird dazu im Tripler auf einen Lithium-Triborat-Kristall (LBO) fokussiert. LBO besitzt dabei eine außergewöhnlich hohe nichtlineare Antwort zweiter Ordnung auf einfallende elektromagnetische Wellen. Dies führt dazu, dass durch die Frequenz  $\omega$  des einfallenden Lasers im Kristall zusätzlich eine Polarisation mit

---

<sup>14</sup> Acton SP2300

<sup>15</sup> Spectra-Physics „Tsunami“

<sup>16</sup> Spectra-Physics „Millenia“

<sup>17</sup> „Super Tripler 8315“

der doppelten Frequenz  $2\omega$  induziert wird. Diese Polarisierung ist nach den Maxwell-Gesetzen wiederum verknüpft mit der Aussendung einer elektromagnetischen Welle mit eben dieser Frequenz  $2\omega$ . Man spricht dabei auch von der zweiten Harmonischen. Die Umwandlung in LBO erfolgt dabei mit einer Effizienz von bis zu 25 %. Der fundamentale Laserstrahl wird nun mithilfe eines dichroischen Spiegels von der zweiten Harmonischen getrennt und kann entweder direkt aus dem Tripler ausgekoppelt werden oder aber zusammen mit der zweiten Harmonischen auf einen weiteren Kristall (Bismuth-Triborat (BBO)) fokussiert werden, wo durch Frequenzmischung der beiden Strahlen die dritte Harmonische  $3\omega$  entsteht. Diese wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht benutzt. Es wurde lediglich die zweite Harmonische (345 nm - 505 nm) verwendet. Mit dieser lassen sich Anregungsenergien von bis zu 3,59 eV erreichen. Zur Abschwächung des verwendeten Anregungslasers stehen Neutralsichtfilter verschiedener Dicken zur Verfügung, die es erlauben, den anregenden Laserstrahl um mehrere Größenordnungen - je nach Bedarf - abzuschwächen, um so zum Beispiel thermische Effekte in der Probe zu verhindern.

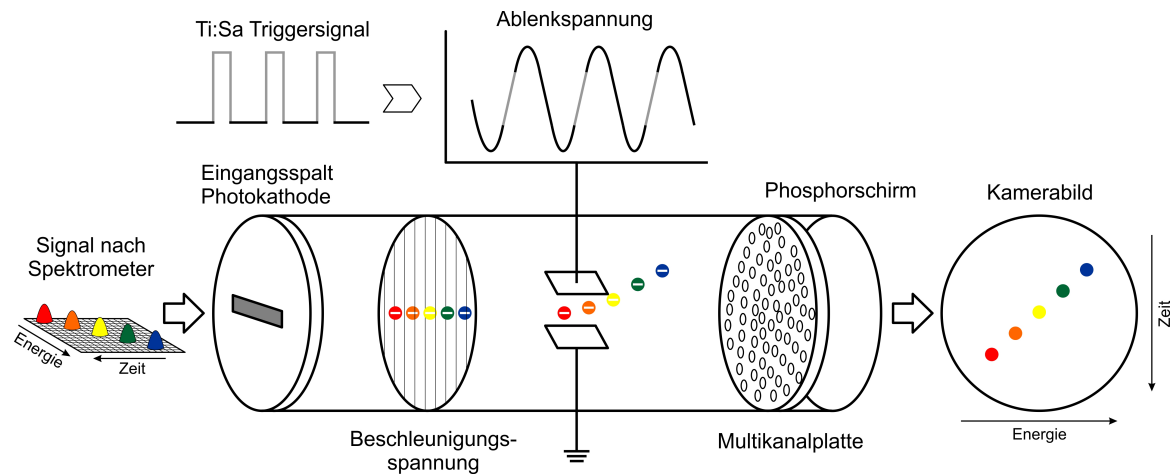
Die aufgesammelte Photolumineszenz wird für die zeitaufgelösten Messungen auf ein Spektrometer<sup>18</sup> fokussiert und dort spektral aufgespalten. Hierzu stehen verschiedene Gitter zur Verfügung (50, 150, 300 Striche pro mm). Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurde stets das kleinste Gitter mit 50 Strichen pro mm verwendet, um das relativ schwache Signal durch eine zu starke Aufspaltung durch das Gitter nicht noch weiter abzuschwächen. Die erreichte Auflösung hängt stark vom verwendeten Gitter und dem gewählten Eingangsspalt ab. Das Maximum der spektralen Auflösung liegt somit bei ungefähr 0,1 nm. Das nun spektral aufgespaltene Licht trifft jetzt auf einen horizontalen Eingangsspalt der Streackkamera<sup>19</sup>. Mit diesem lässt sich die maximal erreichbare zeitliche Auflösung variieren. Die eingebaute Streakeinheit ist dabei sensitiv für Wellenlängen von 200 nm bis 800 nm. Angesteuert wird sowohl das Spektrometer als auch die Streackkamera mit der Software „HPDTA 8.1“ der Firma Hamamatsu.

Das Funktionsprinzip einer Streackkamera ist in Abbildung 3.4 aufgezeigt. Die spektral aufgespaltenen Photonen der Photolumineszenz treffen nach Durchqueren des Eintrittsspalts auf eine lichtempfindliche Kathode und werden dort absorbiert. Dabei besteht immer die Möglichkeit, dass sie nach dem photoelektrischen Effekt ein Elektron aus der Kathode ausschlagen. Die Röhre hinter der Kathode ist vakuumiert, sodass die Elektronen nicht sofort wieder absorbiert werden. Da dieser Prozess so gut wie instantan abläuft, bleibt die zeitliche Abfolge der eintreffenden Photonen in den ausgeschlagenen Elektronen erhalten. Die Elektronen werden nun mit einer Beschleuni-

---

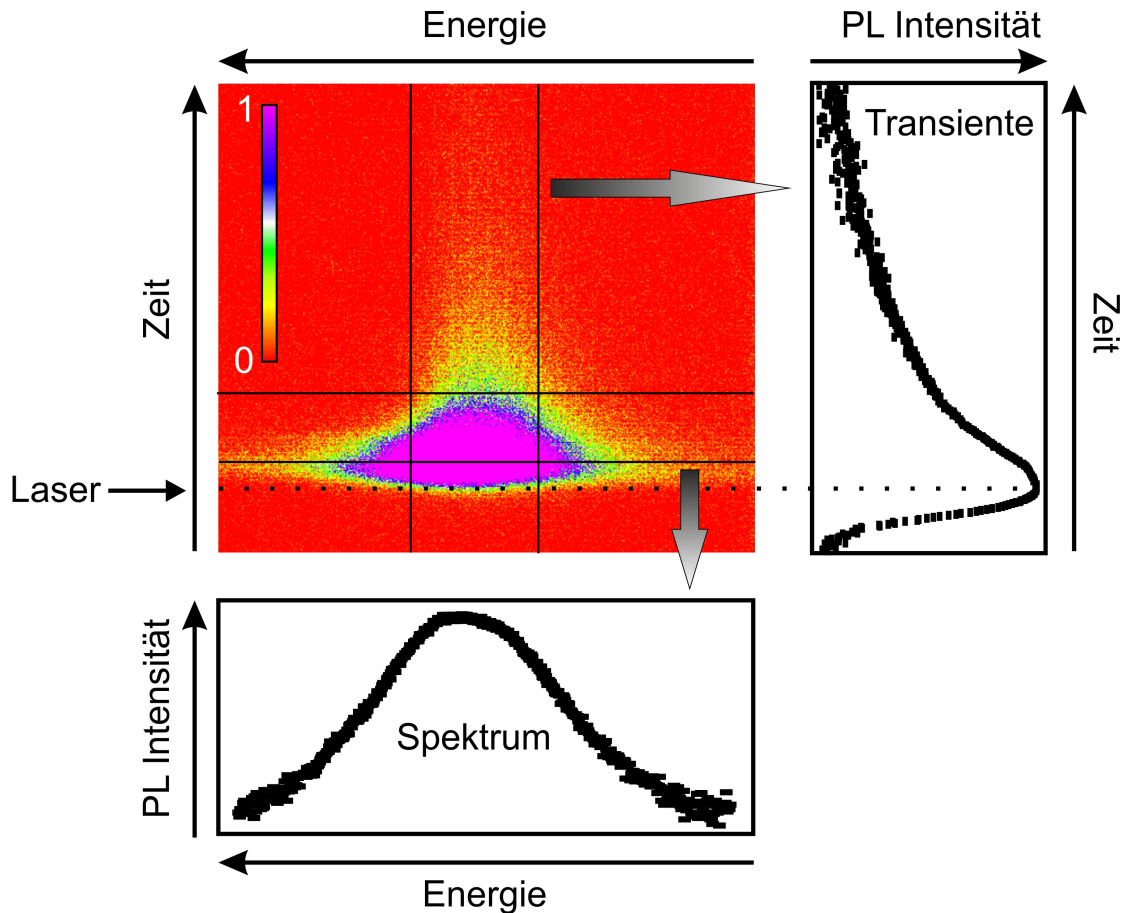
<sup>18</sup>Bruker 25015

<sup>19</sup>Hamamatsu M6860(S-20)



**Abbildung 3.4:** Schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer Streackamera. Das, durch ein Spektrometer nach Energie aufgespaltene, Licht trifft durch den Eintrittsspalt auf eine lichtempfindliche Kathode und löst dort Elektronen aus. Diese werden beschleunigt und durch das Anlegen einer Spannung senkrecht zur Flugrichtung in der Höhe abgelenkt. Das Ablenksignal wird dabei durch den Anregungslaser getriggert. Die Elektronen treffen dann auf einen Phosphorschirm, der mit einer Kamera abgefilmt wird und so 2D-Bilder mit Energie- und Zeitachse liefert.

gungsspannung beschleunigt. Nach Verlassen der Beschleunigungsspannung durchfliegen die Elektronen einen Plattenkondensator, mit dem ein elektrisches Feld senkrecht zur Flugrichtung der Elektronen angelegt werden kann. Im „Synchro-Scan“-Modus, welcher im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich verwendet wurde, liegt an den Platten eine sinusförmige Wechselspannung an. Nun hängt es vom Zeitpunkt ab, an dem die Elektronen den Kondensator erreichen: Treffen sie bei Höchstspannung ein, werden sie maximal abgelenkt, während sie zu einem späteren oder früheren Zeitpunkt eine geringere Beschleunigungsspannung erfahren und dadurch weniger stark aus ihrer Flugbahn abgelenkt werden. Die sinusförmige Wechselspannung selbst ist an einen Lasertrigger gekoppelt. Die Streackamera ist dabei so eingestellt, dass stets an der ansteigenden Flanke des Sinus gemessen wird. Dadurch werden früh eintreffende Elektronen wenig und später eintreffende Elektronen umso stärker abgelenkt. Die Elektronen treffen folgend auf eine Multikanalplatte, wo sie vervielfältigt werden und dann auf einen Phosphorschirm, auf welchem die typischen zweidimensionalen Streackamerabilder entstehen. Ein typisches Beispiel für ein solches Bild ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Der Phosphorschirm wird mithilfe einer CCD-Kamera abgefilmt und so als digitales Bild gespeichert. Die maximal erreichbare zeitliche Auslösung beträgt rund 2 ps. Zur Messung wurde sowohl der normale Modus, bei dem die CCD direkt ausgelesen wird, als auch der sogenannte „Photon-counting“-Modus genutzt. In diesem Modus wird (manuell oder automatisch durch das Programm) eine untere Grenze für



**Abbildung 3.5:** Beispielfähiges Streakkamerabild einer WS<sub>2</sub>-Monolagenprobe. Aus den 2D-Bildern lassen sich durch Aufintegrieren entlang der Zeitachse Spektren nach beliebigen Zeiten nach Laseranregung generieren, während ein Aufintegrieren entlang der Energieachse den zeitlichen Abfall der Photolumineszenz in Form einer abfallenden Transiente ergibt.

die Zählrate der einzelnen Pixel festgelegt. Wird nun ein Bild aufgenommen, wird ermittelt, welche Pixel über diesem Grenzwert liegen und welche darunter. Nur diejenigen, die über dem Grenzwert liegen, werden als „1“ gezählt, während alle anderen mit „0“ gezählt werden. Meist wurde dies über 5000 oder 10000 Bilder getan, um so ein aussagekräftiges 2D-Bild wie in Abbildung 3.5 gezeigt zu erhalten. Der Vorteil des „Photon-counting“-Modus liegt darin begründet, dass dies das nachträgliche Abziehen eines Hintergrundspektrums erspart und die Bilder generell rauschärmer ausfallen. Zur Auswertung wurde ein in LABVIEW geschriebenes Programm verwendet. Durch Aufintegrieren des Signals entlang der Energieachse ergeben sich die zeitlichen Verlaufsspurten der Photolumineszenz in diesem Energiebereich, die sogenannten Transienten. Der typische Verlauf einer solchen Transiente ist in Abbildung 3.5 am rechten Rand gezeigt. Zuerst steigt das Photolumineszenzsignal stark an, sobald der Laser eintrifft



und fällt dann auf einer oder mehreren Zeitskalen ab. Der Abfall wird dabei durch exponentielle Funktionen beschrieben, die auch zur Auswertung an die Transiente gefittet werden. Je nachdem wie viele Prozesse am Zerfall beteiligt sind, wird mono-, bi- oder triexponentiell gefittet und aus diesen Fits die Zerfallszeiten extrahiert. Integriert man das 2D-Bild nicht über Energie sondern über die Zeit, so erhält man die Spektren nach dem Zeitintervall über das integriert wird. Dies ist ebenfalls exemplarisch in Abbildung 3.5 gezeigt.

### 3.3.3 Zweite Harmonische Messung (SHG)

Zur Messung der zweiten Harmonischen wurde der gleiche Mikroskopaufbau wie in Kapitel 3.3 verwendet. Als Laser wurde der Ti:Sa eingekoppelt, da nur im gepulsten Laser die Anregungsdichte hoch genug ist, um die nichtlinearen Effekte der zweiten Harmonischen-Erzeugung effizient genug ablaufen zu lassen und damit detektierbar zu machen. Bei Dauerstrichlasern wäre das Signal viel zu schwach und die hohe thermische Belastung würde die Proben beschädigen. Der Ti:Sa wurde für die Messungen bei Wellenlängen zwischen 880 nm und 900 nm betrieben. Als Laserfilter kam eine Kombination aus einem Bandpassfilter, welcher nur Licht von 350 nm bis 750 nm durchlässt, und zusätzlich ein Kurzpassfilter, welcher ab 750 nm abschneidet, zum Einsatz. So konnte das Laserlicht geblockt, die zweite Harmonische (445 nm - 450 nm) hingegen detektiert werden. Die Anregungsleistung wurde relativ hoch gewählt und lag in der Größenordnung von 100 mW. Da Anregungsenergie unterhalb der Bandkante der untersuchten 2D-Materialien liegt, kam es nur zu einer sehr schwachen Absorption und damit auch zu keiner großen thermischen Belastung, die der Probe hätte schaden können.

Erwähnt sei hier noch, dass lediglich die gesamte integrierte Intensität der zweiten Harmonischen vermessen wurde. Auf eine polarisationsabhängige Analyse musste verzichtet werden, da die Einkopplung des Ti:Sa über einen Strahlteiler aus Glas erfolgte und dieser selbst eine Polarisationsabhängigkeit aufweist, welche es extrem schwierig macht, die erhaltenen Daten zu interpretieren, da es sich bei der Erzeugung der zweiten Harmonischen um einen nichtlinearen Prozess handelt und somit ein einfaches Rausrechnen der Strahlteilerreflektion nicht möglich ist.

### 3.3.4 Polarisationsabhängige Messungen

Um polarisationsabhängige Messungen durchzuführen, konnte der zuvor beschriebene Aufbau noch um einige Wellenplatten erweitert werden. In den Anregungspfad wurde dazu eine  $\lambda/4$ -Wellenplatte<sup>20</sup> gestellt, welche aus dem linear polarisierten Laserlicht

---

<sup>20</sup>B.Halle „Achromat 430 nm -680 nm “

des Ti:Sa- oder des Nd:YAG-Lasers zirkular polarisiertes Licht macht. Die Photolumineszenz der Probe ist nun ebenfalls (zu Teilen) zirkular polarisiert. Sie durchläuft das Objektiv und den Strahlteiler und wird mithilfe eines weiteren  $\lambda/4$ -Plättchens<sup>21</sup> wieder in linear polarisiertes Licht gewandelt. Mithilfe eines Linearpolarisators<sup>22</sup> kann zwischen der zuvor  $\sigma^+$ - bzw.  $\sigma^-$ -polarisierten Photolumineszenz selektiert werden. Um den Einfluss der Polarisation nicht durch Abhängigkeiten des im Spektrometer verwendeten Gitters zu verfälschen, wurde der Polarisator auf einer Einstellung belassen. Zur Auswahl der anderen Polarisationsrichtung wurde eine  $\lambda/2$ -Wellenplatte<sup>23</sup> vor den Polarisator platziert und diese entsprechend gedreht. Da in diesem Aufbau ebenfalls der Strahlteiler aus Glas eine entscheidende Rolle spielt, wurde der Aufbau für spätere Messungen derart modifiziert, dass die  $\lambda/4$ -Wellenplatte sich hinter dem Strahlteiler unmittelbar vor dem Objektiv befindet und das von der Probe ausgesandte Licht nach Verlassen des Objektivs die gleiche Wellenplatte passiert. So kann sichergestellt werden, dass lediglich linear polarisiertes Licht den Strahlteiler passiert. Hier kann der Einfluss des Strahlteilers leicht durch Rechnung korrigiert werden, was im Fall von zirkular polarisiertem Licht schwieriger ist, da hier sowohl s- als auch p-polarisierte Anteile den Strahlteiler gleichzeitig passieren. Hierbei ist zu beachten, dass die verwendete Wellenplatte für sowohl die Anregungswellenlänge als auch die Detektionswellenlänge funktionsfähig ist.

### 3.4 Probenpräparation

Eine der am häufigsten eingesetzten Methoden zur Herstellung dünner Schichten, bis hin zur Monolagendicke, ist das mechanische Exfolieren [12, 83, 191, 211, 230, 278, 279]. Diese Methode wurde bereits in den 1970er Jahren zur Herstellung von Bilagen verwendet [280]. Mittlerweile existieren verschiedene Ansätze zur Herstellung von 2D-Materialien. So ist es auch möglich, dünne Schichten durch chemische Exfolierung [281–284] oder durch flüssige Exfolierung [285–288] aus vorhandenem Volumenmaterial herzustellen. Daneben existieren eine Reihe von Verfahren zur Synthese von 2D-Materialien aus ihren elementaren Bestandteilen, die teilweise noch in Präkursoren gebunden sind. Hier seien hydrothermische Methoden [289], die Metall-organische Gasphasenepitaxie (MOCVD) [290–292] und die physikalische Gasphasenabscheidung (PVD) [293–295] erwähnt.

Die häufigste Methode zur Synthese ist dabei die chemische Gasphasenabscheidung (CVD) [296–303], welche Vorteile bezüglich der Probenqualität gegenüber zum Beispiel PVD besitzt [85, 304]. Beide Herstellungsmethoden produzieren Kristallfehler: Bei

<sup>21</sup>B.Halle „Achromat 430 nm - 680 nm“ oder „Achromat 700 nm - 2600 nm“ je nach Probe

<sup>22</sup>ThorLabs „WP25M-UB“

<sup>23</sup>B.Halle „Achromat 600 nm - 2700 nm“

CVD-gewachsenen Proben sind dies zumeist Fehlstellen, während bei PVD-gewachsenen Proben häufiger Substitutionsatome auf falschen Gitterplätzen sitzen („antisites“) [304–307], welche einen stärkeren Einfluss auf die Ladungsträgerrekombination und damit die Photolumineszenzausbeute haben [308]. Antisites erzeugen tiefe „Trap“-Zustände, welche sowohl Elektronen als auch Löcher einfangen und somit die Bandlücke für die Rekombination deutlich verringern, während Gitterfehlstellen hauptsächlich die Löcher einfangen. Zudem haben Antisites großen Einfluss auf Bandkantenzustände, welche dann einen großen Überlapp mit den „Trap“-Zuständen aufweisen. Antisites können Elektron-Loch-Paare durch thermische Aktivierung einfangen, da sie „Trap“-Zustände für Elektronen und Löcher in der Mitte der Bandlücke nahe der Fermienergie ausbilden und somit einen bedeutenden Einfluss auf Ladungsträgerstreuungsprozesse haben.

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Proben wurden ausschließlich mittels CVD-Wachstum (großflächige Proben) oder aber durch mechanisches Exfolieren hergestellt, was die bestmögliche Probenqualität liefert [309]. Auf diese beiden Methoden wird aus diesem Grund etwas genauer eingegangen.

Beim mechanischen Exfolieren erfolgt das Ausdünnen eines vorhandenen Volumen-kristalls mithilfe eines Polymerklebestreifens. Dieser wird auf den Kristall geklebt und dann von diesem abgezogen. Da die einzelnen Schichten des TMD-Kristalls nur schwach durch Van-der-Waals-Kräfte aneinander gebunden sind, bleibt beim Abziehen ein Teil des Kristalls am Klebestreifen haften. Die Dicke des anhaftenden Materials kann dabei nicht direkt beeinflusst werden. Durch erneutes Bekleben mit einem Klebestreifen und anschließendes Abziehen, wird das abgezogene Material so nach und nach ausgedünnt, bis hinunter zu einzelnen Monolagen, die auf dem Klebestreifen haften. Diese können nun durch Bekleben eines Substrats mit diesen Streifen auf beliebige Substratmaterialien abgelegt werden. Der Nachteil dieser Methode ist, dass sich die Größe und Ausbeute der erhaltenen Monolagen nicht direkt kontrollieren lässt, sondern vielmehr statistisch verteilt ist.

Ebenso können mehrere exfolierte Monolagen übereinander zu Heterostrukturen gestapelt werden. Dazu exfoliert man die zu transferierende Monolage auf eine Polymerschicht (PMMA) und positioniert diese dann unter einem Mikroskop umgedreht auf die, zuvor auf ein anderes Substrat exfolierte, Monolage. Mithilfe von Mikrometerschrauben und unter Zuhilfenahme der optischen Kontrolle durch das Mikroskop lässt sich das PMMA mit der Monolage dann präzise auf die untere Monolage absenken und durch leichten Druck vom PMMA auf die untere Monolage transferieren [310]. Durch diese Art der Probenpräparation lassen sich die qualitativ hochwertigsten Proben mit sehr kleiner Linienbreite herstellen [144, 150].

Die für jedes Auswertungskapitel jeweils verwendeten Proben werden der Übersicht halber in den einzelnen Kapiteln kurz vorgestellt (Beschreibung & Bilder) und nur

jeweils erwähnt, ob diese exfoliert wurden oder aber per CVD-Wachstum hergestellt wurden.

Die Methode der chemischen Gasphasenabscheidung CVD wird hier am Beispiel von WSe<sub>2</sub> gezeigt. Als Ausgangsmaterial wird Wolframoxid (WO<sub>3</sub>) als Dünnschicht auf ein mit Siliziumdioxid (SiO<sub>2</sub>) bedecktes Siliziumsubstrat aufgebracht und als Quellschicht in den CVD-Ofen<sup>24</sup> gelegt. Dieser besteht aus einer langen Quarzglasröhre (3 Zoll Durchmesser). Zusätzlich wird ein weiteres mit SiO<sub>2</sub> bedecktes Siliziumsubstrat als Probenschicht in den Ofen gelegt. Beide Substrate stehen während des Wachstums in physischem Kontakt zueinander. Elementares Selen (Se) wird als Pulver in den Ofen geladen und geheizt. Ab einer Heiztemperatur von 100°C wird zusätzlich Argongas und ab einer Temperatur von 500°C zusätzlich Wasserstoffgas (H<sub>2</sub>) durch den zuvor evakuierten Reaktor geleitet. Die Massenflüsse der Gase werden dabei mithilfe eines Controllers reguliert. Nach 10 Minuten bei Raumtemperatur wird mit einer Rate von 15°C pro Minute auf eine Zieltemperatur von 850°C hochgeheizt und anschließend wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch Variieren des Abstandes des Selenpulvers zur Heizquelle kann dessen Temperatur reguliert werden. Die so hergestellten Proben wurden entweder direkt untersucht oder aber über den Zwischenschritt einer Lage PMMA auf andere Substrate transferiert.

---

<sup>24</sup>MTI 1200X 1-Zonen Ofen

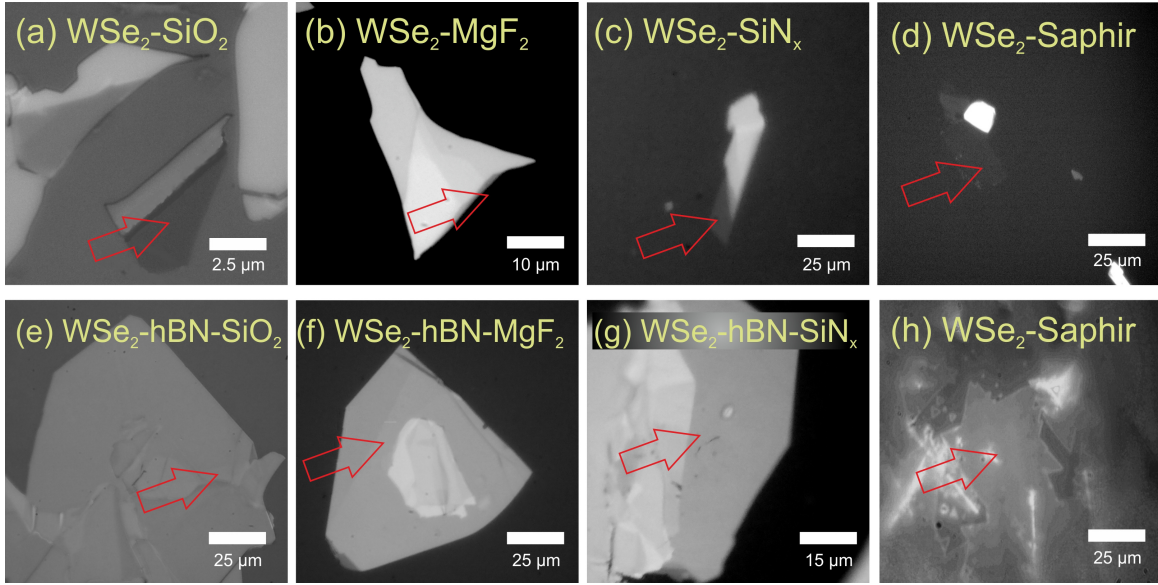
## 4 Einfluss des Substrats auf optische Eigenschaften von WSe<sub>2</sub>

Dieses Kapitel befasst sich mit dem Einfluss des Substrates auf die optischen Eigenschaften von WSe<sub>2</sub>. Im ersten Teil liegt dabei der Fokus auf dem Einfluss unterschiedlicher unterliegender Substrate auf die optischen Eigenschaften von WSe<sub>2</sub>-Monolagen (Kapitel 4.1), während sich der zweite Teil dieses Kapitels ebenfalls mit den Eigenschaften von Bilagen befasst (Kapitel 4.2). Da TMDs als nahezu perfekte zweidimensionale Halbleiter angesehen werden können, drängt sich der Verdacht auf, dass das sie umgebende Substrat einen bedeutenden Einfluss auf deren elektrische und optische Eigenschaften ausüben kann. In der Literatur wurden dazu bereits erste Untersuchungen angestellt [145] und Hinweise auf einen Einfluss der dielektrischen Umgebung auf die optischen Eigenschaften gefunden. Im Rahmen dieses Kapitels soll der Einfluss dabei systematisch untersucht werden. Mithilfe der Photolumineszenzspektroskopie, Raman-spektroskopie und zeitaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie soll dem Einfluss des Substrates und dem einer zusätzlich eingebrachten hBN-Zwischenschicht zwischen Substrat und TMD auf den Grund gegangen werden. Die Arbeiten entstanden in enger Zusammenarbeit mit Maximilian Schneider, dem ich an dieser Stelle herzlich danken möchte. Teile dieses Auswertungskapitels sind in [311–313] veröffentlicht worden.

### 4.1 Einfluss unterschiedlicher Substrate auf optische Eigenschaften von WSe<sub>2</sub>

#### 4.1.1 Vorstellung der Proben

Zur Bestimmung des Einflusses des Substrates auf die optischen Eigenschaften von TMD-Monolagen wurden zwei unterschiedliche Probensets untersucht. Als TMD kam dabei WSe<sub>2</sub> zum Einsatz. Dieses wurde auf verschiedene Substrate exfoliert. Probenset 1 besteht dabei aus 3 Proben mit exfolierten Monolagen auf den Substraten SiO<sub>2</sub>, Saphir und hexagonalem Bornitrid auf SiN<sub>x</sub>. Zudem wurde noch eine auf Saphir gewachsene CVD-Probe als Vergleichsprobe hinzugezogen. Das zweite Probenset dient der genaueren Untersuchung des Einflusses einer zusätzlich eingebrachten hBN-Zwischenschicht zwischen dem Substrat und der exfolierten WSe<sub>2</sub>-Monolage. Die ver-

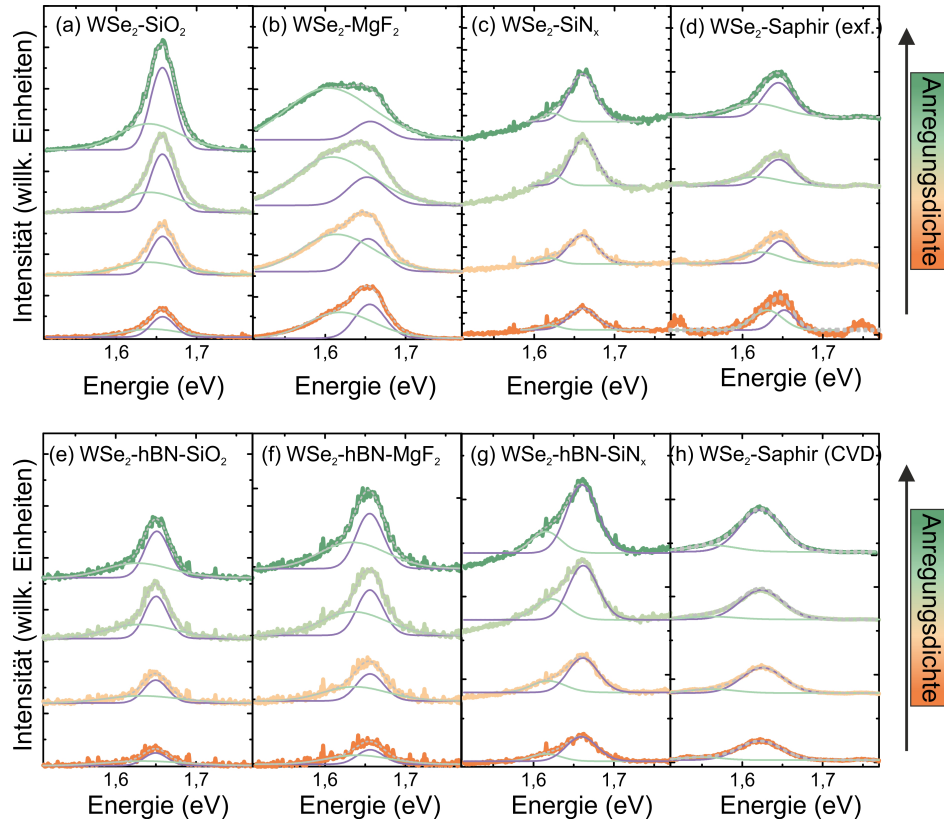


**Abbildung 4.1:** Mikroskopbilder der vermessenen Proben. WSe<sub>2</sub> auf den drei Substraten SiO<sub>2</sub> (a), MgF<sub>2</sub> (b) und SiN<sub>x</sub> (c) und jeweils mit einer Zwischenschicht hBN zwischen Substrat und Monolagen (e-g). Außerdem wurde eine exfolierte WSe<sub>2</sub>-Monolage auf Saphir (d) und eine CVD-gewachsene WSe<sub>2</sub>-Probe auf Saphir (h) vermessen. Die Monolagenbereiche sind jeweils mit einem Pfeil gekennzeichnet.

wendeten Substrate sind SiO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub> und SiN<sub>x</sub>. Durch die Verwendung unterschiedlicher Substrate sollen Umgebungen der Monolage mit verschiedenen Brechungsindizes untersucht werden. Den kleinsten Brechungsindex weist dabei MgF<sub>2</sub> auf ( $n = 1,377$  [314]), gefolgt von SiO<sub>2</sub> ( $n = 1,458$  [315]) und Saphir ( $n = 1,762$  [316]). Die höchsten Brechungsindizes weisen SiN<sub>x</sub> ( $n = 2,017$  [317]) und hBN ( $n = 2,2$  [318]) auf. Mikroskopbilder der untersuchten Proben sind in Abbildung 4.1 gezeigt. Die Größe der Monolagenbereiche beträgt dabei  $5\text{ }\mu\text{m}$  bis  $25\text{ }\mu\text{m}$ . Die Monolagenbereiche sind jeweils mit einem Pfeil gekennzeichnet, da diese aufgrund der Kontrastverhältnisse nur schwer zu erkennen sind.

#### 4.1.2 Photolumineszenzspektren

Um einen Überblick über die Emissionseigenschaften der WSe<sub>2</sub>-Monolagen auf den verschiedenen Substraten zu bekommen, wurden Photolumineszenzmessungen durchgeführt. Angeregt wurde dabei mit einem grünen Nd:YAG-Laser ( $2,33\text{ eV}$ ). In Abbildung 4.2 sind die Photolumineszenzspektren aller vermessenen Proben bei Raumtemperatur gezeigt. Gezeigt sind die Spektren für vier verschiedene Anregungsdichten. Die Dichten reichen dabei von  $340\text{ W/cm}^2$ , über  $1000\text{ W/cm}^2$  und  $3400\text{ W/cm}^2$  bis hin zu  $10000\text{ W/cm}^2$  (jeweils von unten nach oben). Man erkennt die asymmetrische Form der



**Abbildung 4.2:** Photolumineszenzspektren der vermessenen Proben zur Abhängigkeit des Substrats gemessen bei Raumtemperatur (300 K). (a) WSe<sub>2</sub> auf SiO<sub>2</sub>, (b) WSe<sub>2</sub> auf MgF<sub>2</sub>, (c) WSe<sub>2</sub> auf SiN<sub>x</sub>, (d) WSe<sub>2</sub> auf Saphir (exfoliert), (e) WSe<sub>2</sub> auf hBN auf SiO<sub>2</sub>, (f) WSe<sub>2</sub> auf hBN auf MgF<sub>2</sub>, (g) WSe<sub>2</sub> auf hBN auf SiN<sub>x</sub>, (h) WSe<sub>2</sub> auf Saphir (CVD). Steigende Anregungsleistung von unten nach oben (340 W/cm<sup>2</sup> - 10000 W/cm<sup>2</sup>). Die Spektren wurden mit zwei Gaußkurven (Exziton & Trion) angefitet.

Lumineszenzbanden. Jedes Spektrum wurde deshalb mit zwei Gaußkurven angefitet. Jeweils eine Kurve für das A-Exziton und eine für das Trion von WSe<sub>2</sub>. Die niederenergetischere Kurve entspricht dabei dem Trion, während die höherenergetischere Kurve das freie Exziton beschreibt. Die gemessenen exzitonischen Energien sind vergleichbar mit zuvor berichteten Werten [98, 135]. Zur genaueren Analyse der Emissionsbanden sind in Tabelle 4.1 die ermittelten Werte für die exzitonischen Energien ( $E_X$ ) und deren Halbwertsbreiten ( $\Gamma$ ) aufgelistet. Zudem ist noch das Verhältnis von exzitonischer zu trionischer Emission aufgeführt.

Vergleicht man die Emissionspektren auf verschiedenen Substraten mit und ohne hBN-Zwischenschicht untereinander, so lassen sich keine großen substratspezifischen Unterschiede erkennen. Einzige Ausnahmen bilden hierbei die CVD-gewachsene Probe auf Saphir, auf die später eingegangen wird, und die WSe<sub>2</sub>-Probe auf MgF<sub>2</sub>. Diese zeigt mit steigender Anregungsdichte eine stark ausgeprägte Schulter auf der niederener-

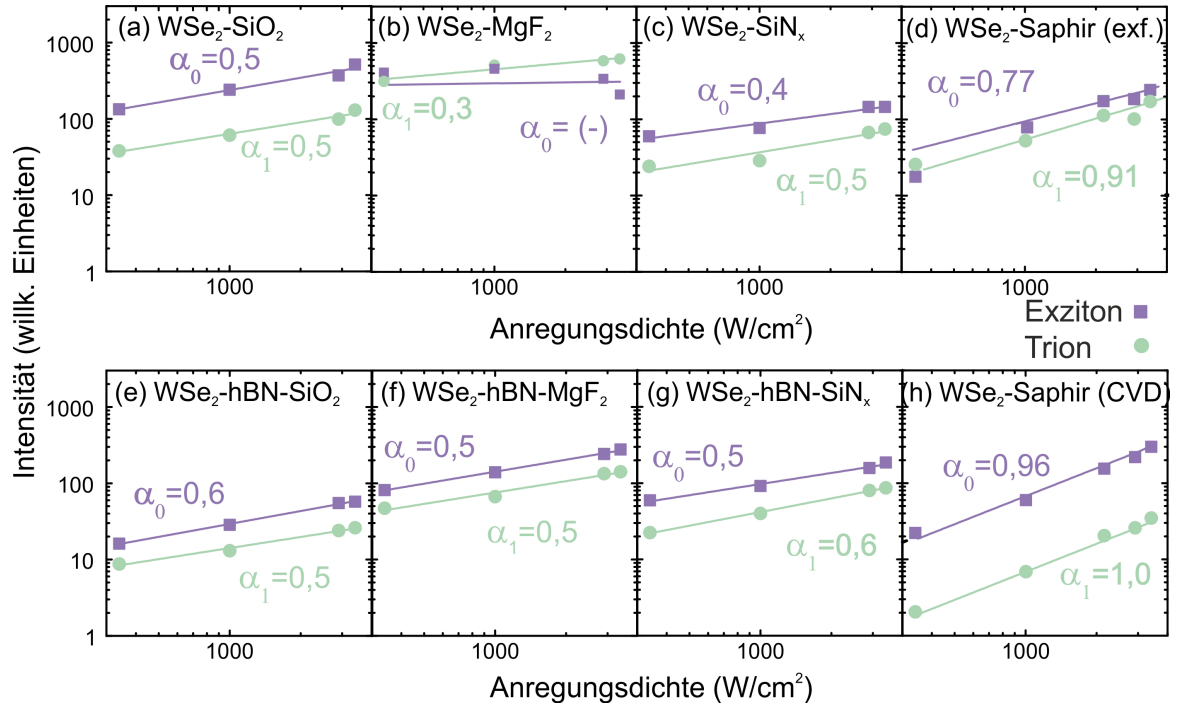
Probe	$E_X$ (300 K) (eV)	$\Gamma$ (meV)	$X^*/X$ (%)
WSe <sub>2</sub> - SiO <sub>2</sub>	$1,658 \pm 0,005$	$31 \pm 3$	26
WSe <sub>2</sub> - hBN - SiO <sub>2</sub>	$1,649 \pm 0,005$	$29 \pm 3$	47
WSe <sub>2</sub> - MgF <sub>2</sub>	$1,653 \pm 0,005$	$40 \pm 3$	76-292
WSe <sub>2</sub> - hBN - MgF <sub>2</sub>	$1,655 \pm 0,005$	$33 \pm 3$	53
WSe <sub>2</sub> - SiN <sub>x</sub>	$1,662 \pm 0,005$	$32 \pm 3$	45
WSe <sub>2</sub> - hBN - SiN <sub>x</sub>	$1,662 \pm 0,005$	$38 \pm 3$	45
WSe <sub>2</sub> - Saphir (exf.)	$1,660 \pm 0,005$	$35 \pm 3$	47
WSe <sub>2</sub> - Saphir (CVD)	$1,625 \pm 0,005$	$65 \pm 3$	17

**Tabelle 4.1:** Übersicht über die ermittelten Exzitonenenergien  $E_X$ , Halbwertsbreiten  $\Gamma$  und das Exziton/Trion-Verhältnis von WSe<sub>2</sub> auf verschiedenen Substraten.

getischen Seite. Es scheint so, dass die exzitronische Emission nach einer Phase der Sättigung mit weiter steigender Anregungsdichte verschwindet und stattdessen die trionische Emission dominierend wird. Dieser Effekt könnte ein Zusammenspiel von Substratoberflächenqualität und der Qualität der WSe<sub>2</sub> Monolage sein. Mit wechselndem Substrat ändert sich das Verhältnis von trionischer zu exzitronischer Emission (vgl. Tabelle 4.1). Dies deckt sich mit Beobachtungen in anderen Studien [143, 145]. Dort wird das unterschiedliche Verhältnis auf die dielektrische Umgebung des Substrats zurückgeführt. Dies hat einen entscheidenden Einfluss auf die lokale Dotierung in der Monolage und somit auch auf die Ausbildung exzitronischer bzw. trionischer Zustände. Zudem können Defekte im Substrat neue nichtstrahlende Rekombinationskanäle öffnen. Mit unterliegendem hBN stellt sich immer ein Trion zu Exziton-Verhältnis von ungefähr 50 % ein, während die WSe<sub>2</sub>-Proben auf den anderen Substraten teilweise stark abweichende Verhältnisse haben. Das unterliegende hBN scheint hier jedoch den größten Einfluss auf die lokale Dotierdichte zu nehmen und somit auch das Trion zu Exziton-Verhältnis maßgeblich zu beeinflussen, ähnlich wie bereits in [319] berichtet. Es sei noch angemerkt, dass das stark schwankende Verhältnis bei der WSe<sub>2</sub>-Probe auf MgF<sub>2</sub> darauf zurückzuführen ist, dass es zur starken Ausprägung der niederenergetischen Schulter mit steigender Anregungsleistung kommt. Eine gute Substratqualität oder gar das Entfernen des Substrats haben den größten positiven Einfluss auf die Emissionsintensität [143].

Vergleicht man die erhaltenen Energien für Exziton und Trion, so lässt sich kein signifikanter Einfluss des Substrates oder einer hBN-Zwischenschicht auf die energetische Lage erkennen. Es sei angemerkt, dass hier der Brechungsindex nur auf einer Halboberfläche des Raumes um die Monolage variiert wurde. Die zweite Hälfte befand sich stets unverändert in Luft bzw. im Vakuum. Eine Vergleichsprobe, welche freistehend komplett von





**Abbildung 4.3:** Linearitätsfaktor zwischen Anregung und Emission für alle vermessenen Proben bei Raumtemperatur (300 K). Eine Steigung von 0,5 deutet auf Emission aus gebundenen lokalisierten Zuständen hin. Die Saphirproben weisen deutlich größere Steigungswerte auf, sodass hier die Emission aus mehr oder weniger freien Exzitonen bzw. Trionen erfolgt.

Vakuum umgeben ist, stand leider nicht zur Verfügung. Studien haben allerdings auch hier bereits gezeigt, dass keine großen Veränderungen der Emissionsenergie zu erwarten sind, obwohl es zu einer drastischen Änderung der dielektrischen Umgebung kommt. Der Grund dafür liegt in einer gleichzeitigen Bandkantenrenormalisierung einhergehend mit der sich ändernden Exzitonenbindungsenergie [143, 320]. Auch die Halbwertsbreite der Emission scheint von hBN kaum beeinflusst zu werden. Bei den Proben auf SiO<sub>2</sub> und MgF<sub>2</sub> kommt es zu einer leichten Verschmälerung der Emissionslinie durch hBN, wie auch in Ref. [150], während es bei SiN<sub>x</sub> sogar zu einem leichten Anstieg kommt. Hier scheint der Einfluss des Exfoliervorgangs oder die Qualität des Ausgangskristalls mehr Einfluss auf die Monolagenqualität zu haben als die eingefügte hBN-Zwischenschicht. Betrachtet man die energetische Lage der Emissionsbande der CVD-gewachsenen Probe auf Saphir, so fällt auf, dass diese verglichen mit allen anderen vermessenen WSe<sub>2</sub>-Proben eine signifikante Rotverschiebung aufweist. Diese Position stimmt mit bereits gemessenen CVD-Proben überein [301]. Die auffällig breite Bande der CVD-Probe kann einen Hinweis auf einen höheren Anteil an Defekt-gebundenen Zuständen (Gitterfehlanspassungen oder Donor/Akzeptor-Zustände) liefern. Es fällt außerdem auf, dass die CVD-gewachsene WSe<sub>2</sub>-Probe das geringste Trionen zu Exzitonen-Verhältnis auf-

weist (17%), was die bevorzugte exzitonische Emission bestätigt. Die Rotverschiebung kann als ein durch Verspannung induzierter Effekt gesehen werden, da alle anderen bei Zimmertemperatur exfolierten Proben sehr ähnliche Emissionsenergien aufweisen. Da das CVD-Wachstum bei sehr hohen Temperaturen aus der Gasphase stattfindet, kommt es beim anschließenden Abkühlen zur Verspannung aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Substrat ( $7 - 9 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ ) [321] und WSe<sub>2</sub> ( $1,1 - 1,4 \cdot 10^{-5}/\text{K}$ ) [322, 323]. Durch diesen Unterschied um einen Faktor von 1,5 bis 2 zwischen den Ausdehnungskoeffizienten kommt es dazu, dass sich das Saphirsubstrat langsamer zusammenzieht als das gewachsene WSe<sub>2</sub>. Dadurch kommt es zur Verspannung im WSe<sub>2</sub>, was erwiesenermaßen Einfluss auf die exzitonischen Moden haben kann [324], da es im gestreckten Gitter mit vergrößertem Abstand zwischen den einzelnen Atomen zu einer Verringerung der Bandlücke kommen kann. Dieses Phänomen wurde durch optische Spektroskopie bei hohen Temperaturen ebenso an WS<sub>2</sub> gemessen [325]. Der Grad der Verspannung kann hier in diesem Fall nicht genau bestimmt werden (siehe dazu Kapitel 4.1.3) und damit auch der genaue Einfluss auf die optischen Moden. Für MoS<sub>2</sub> wurde berechnet, dass die Verspannung allein nicht den Unterschied zwischen CVD-gewachsenen und exfolierten Proben erklären kann [233]. Hierzu bedarf es weiterer struktureller Aufklärung der Proben, was sich mit den verfügbaren optischen Spektroskopiemethoden nicht erreichen ließ.

Um einen genaueren Einblick in die Abhängigkeit der Emission von der Anregungsleistung zu bekommen, wurden die Intensitäten von exzitonischer und trionischer Photolumineszenz mittels eines Potenzgesetzes angefitet.

$$I_{PL} = A \cdot I_{\text{Anregung}}^{\alpha} \quad (4.1)$$

$I_{PL}$  beschreibt dabei die Intensität der abgestrahlten Photolumineszenz (trionisch oder exzitonisch),  $A$  ist eine Proportionalitätskonstante und  $I_{\text{Anregung}}$  beschreibt die Anregungsleistung.  $\alpha$  ist der Exponent, welcher in einer doppelt-logarithmischen Darstellung die Steigung beschreibt. Aus theoretischen Betrachtungen ergeben sich folgende Erwartungswerte für  $\alpha$ : Ein linearer Anstieg ( $\alpha=1$ ) wird für freie exzitonische bzw. trionische Emission erwartet. Kleinere Anstiege ( $\alpha < 1$ ) sprechen für Emission aus gebundenen lokalisierten Zuständen während Steigungen größer eins für biexzitonische Emission sprechen [19, 326, 327].

In Abbildung 4.3 sind die resultierenden Abhängigkeiten der Emissionsintensität von der Anregungsdichte gezeigt. Es ergeben sich für die meisten Proben  $\alpha$ -Werte von 0,5 - 0,6. Dies deutet auf die Emission aus stark lokalisierten Exzitonenzuständen hin. Da die Messungen bei Raumtemperatur (300 K) durchgeführt wurden, war dies durchaus zu erwarten. Einzig die WSe<sub>2</sub>-Probe auf MgF<sub>2</sub> fällt hier wieder auf, da sich aufgrund der verschwindenden exzitonischen Emission keine Steigung berechnen lässt. Mit unter-

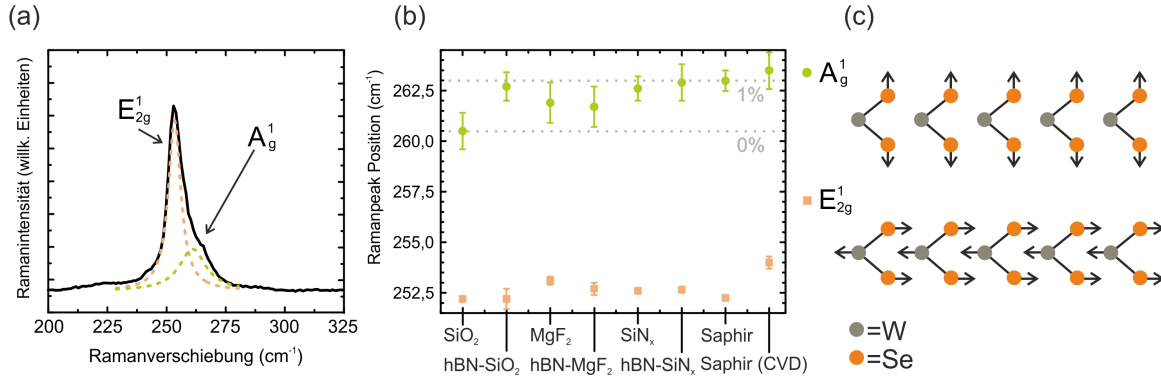
liegender hBN-Schicht hingegen scheint der übliche Verlauf verglichen mit den anderen Proben wieder hergestellt zu werden. Dass hBN diese Eigenschaft besitzt, deckt sich mit Beobachtungen von Man et al. [319], die eine Monolage zur Hälfte auf Substrat und zur anderen Hälfte auf eine sehr dünne Schicht hBN legten und so direkt den Unterschied der beiden beobachten konnten. hBN zeichnet sich dabei dadurch aus, dass es eine besonders glatte Oberfläche auf atomarer Skala besitzt [272]. Interessanterweise weist die CVD-gewachsene WSe<sub>2</sub>-Probe auf Saphir einen deutlich höheren Wert für  $\alpha$  auf. Dieser befindet sich in der Nähe von eins und deutet somit auf die Emission aus freien Exzitonen bzw. Trionen bei Raumtemperatur hin. Auch die exfolierte WSe<sub>2</sub>-Probe auf Saphir weist höhere Steigungswerte als alle anderen Substrate auf. Die Wahl von Saphir als unterliegendes Substrat ermöglicht es somit, weitestgehend freie Exzitonen und Trionen zu beobachten.

### 4.1.3 Ramanmessungen

#### Ramanspektren

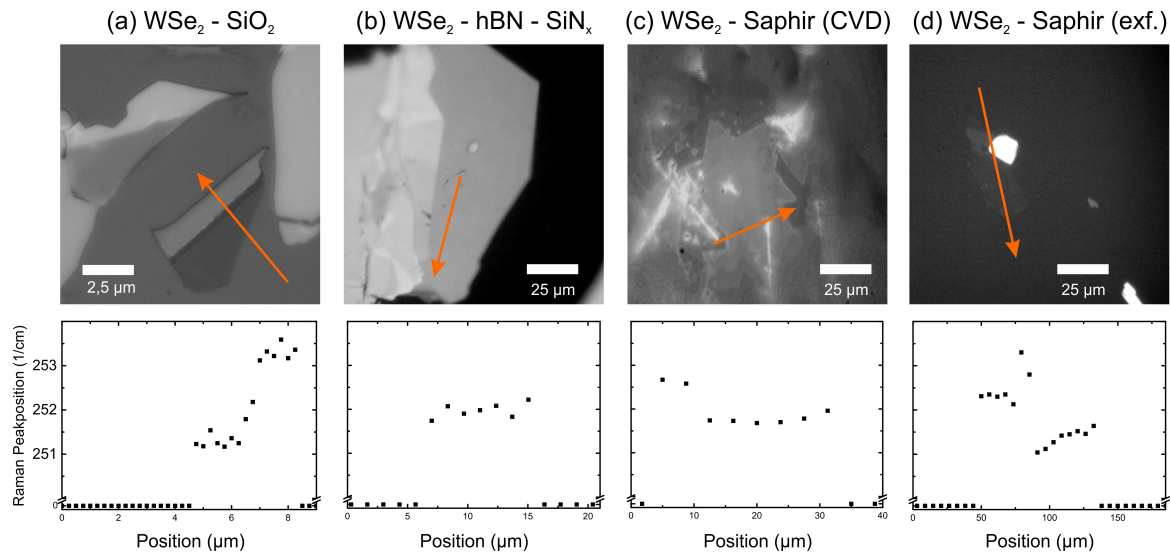
Um einen etwaigen Einfluss des Substrates oder einer hBN-Zwischenschicht auf die Schwingungsmoden der WSe<sub>2</sub>-Monolagen aufzudecken, wurden an allen Proben Ramanmessungen durchgeführt. Die Integrationszeit pro Spektrum lag dabei bei 15 Minuten. In Abbildung 4.4 ist exemplarisch das Spektrum der WSe<sub>2</sub>-Probe auf SiO<sub>2</sub> gezeigt. Die zu den beiden Hauptmoden  $A_g^1$  und  $E_{2g}^1$  gehörenden Schwingungen der Lagen sind ebenfalls schematisch dargestellt. Alle gemessenen Ramanspektren wurden mithilfe zweier Gaußkurven ( $A_g^1$  und  $E_{2g}^1$ ) angefitet und daraus die energetische Lage der Moden bestimmt.

Bei WSe<sub>2</sub> ist das Besondere, dass die beiden  $A_g^1$ - und  $E_{2g}^1$ -Moden für Volumenmaterialdicke energetisch entartet sind. Die  $A_g^1$ -Mode gehört dabei zu einer Schwingung, in der die Selenatome gegen die Wolframatomatome aus der Ebene heraus schwingen. Bei der  $E_{2g}^1$ -Mode handelt es sich um eine Schwingung in der Ebene der Monolage, bei der beide Selenatome sich zusammen gegen die Wolframatomatome bewegen. Für den 3D-Kristall lässt sich somit nur eine Mode bei ungefähr  $250\text{ cm}^{-1}$  messen. Geht man nun zur Monolage über, so wird die Entartung der Moden aufgehoben und es kommt zu einer Aufspaltung in zwei Moden, welche sich bei ungefähr  $250\text{ cm}^{-1}$  und knapp über  $260\text{ cm}^{-1}$  befinden. Eine Erklärung für die Aufhebung der Entartung im Monolagenfall lieferten Phononendispersionsberechnungen unter leichten uniaxialen Verspannungen der Monolage [134]. Dadurch kommt es zu einer Aufhebung der Kristallsymmetrie und somit zur Ausbildung beider Moden. Zum Aufbrechen der Symmetrie reicht bereits eine sehr leichte Verspannung aus. Die durchschnittliche Oberflächenrauigkeit von SiO<sub>2</sub> von ungefähr  $0,2\text{ nm} - 4,0\text{ nm}$  [328] reicht dabei bereits aus, um diese leichte uni-



**Abbildung 4.4:** (a) Gemessenes Ramanspektrum von WSe<sub>2</sub> auf SiO<sub>2</sub> bei Raumtemperatur (300 K). Die  $A_g^1$ - und  $E_{2g}^1$ -Moden wurden angefitet. (b) Ermittelte Positionen der  $A_g^1$ - und  $E_{2g}^1$ -Moden für alle Proben. (c) Schematische Darstellung der zugehörigen Kristallschwingungen für die  $A_g^1$ - und  $E_{2g}^1$ -Mode.

axiale Verspannung zu induzieren. Eine Verspannung in biaxialer Richtung hat keinen aufhebenden Einfluss auf die Entartung der Moden. Zudem sollten beide Moden bei Anwesenheit von Verspannung leicht zu höheren Wellenzahlen schieben und die  $E_{2g}^1$ -Mode sollte sich aufspalten in  $E_{2g}^{1-}$  und  $E_{2g}^{1+}$  mit einem Unterschied von knapp 5 cm<sup>-1</sup> [324]. Insgesamt sensibler auf Verspannung reagiert dabei jedoch die  $A_g^1$ -Mode [134]. Betrachtet man die energetische Lage der  $A_g^1$ - und  $E_{2g}^1$ -Moden für die 8 untersuchten Proben (vgl. Abbildung 4.4 (b)), so lassen sich kleine Unterschiede erkennen. Die Lage der  $A_g^1$ -Mode bestätigt, dass es sich bei allen vermessenen Proben um Monolagen handelt, da diese stets über 260 cm<sup>-1</sup> liegt. Aufgrund der unterschiedlichen Differenz zwischen der  $A_g^1$ - und der  $E_{2g}^1$ -Mode, wird ein unterschiedlicher Grad an Verspannung sichtbar. Nach theoretischen Berechnungen von Sahin et al. [134] und Amin et al. [329] lässt sich dem unterschiedlichen Abstand ein bestimmter Verspannungswert zuordnen. Diese Werte sind ebenfalls als getrichelte Linien in Abbildung 4.4 eingezeichnet. Die theoretische Position der  $E_{2g}^1$ -Mode stimmt dabei allerdings nicht mit der experimentell ermittelten Lage überein. Vielmehr scheint es so als gäbe es eine konstante Abweichung von 2 cm<sup>-1</sup>. Die ermittelte Position der  $A_g^1$ -Mode weist auf einen Verspannungswert von rund 1 % hin. Die unterschiedlichen Grade an Verspannung für die Proben können dabei mehrere Ursachen haben. Unbeabsichtigtes Einführen von Verspannung beim Exfoliervorgang, Verspannung aufgrund unterschiedlicher Oberflächenrauigkeiten oder die hohen Temperaturen beim CVD-Wachstum führen alle zu einer Verschiebung der Ramanmoden. Ein direktes Zurückführen der Unterschiede auf die Substratmaterialien und deren dielektrische Umgebung ist leider nicht möglich. Mit eingefügter hBN-Zwischenschicht steigt der Abstand zwischen beiden Moden bei allen drei Substraten leicht an. Die leicht unterschiedlichen Verspannungswerte lassen sich aufgrund der unterschiedlichen Gitterkonstanten von hBN und allen anderen ver-

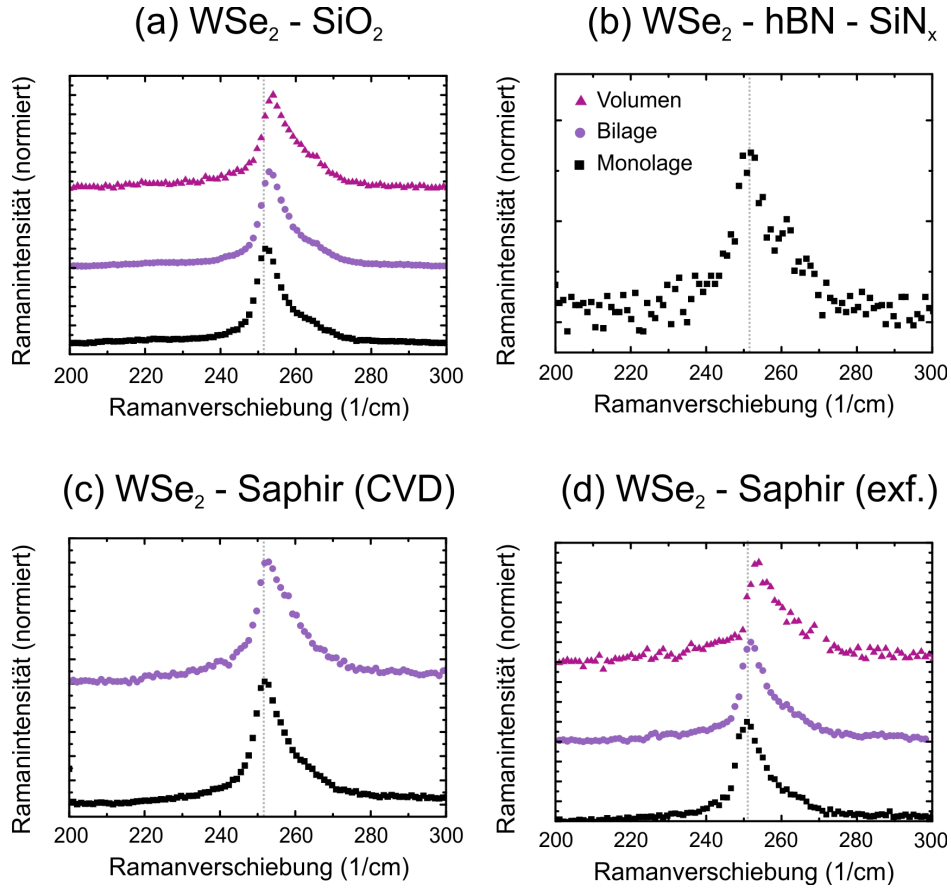


**Abbildung 4.5:** Entlang der orangenen Linien wurden detaillierte Raman-Linienscans durchgeführt. (a) WSe<sub>2</sub> auf SiO<sub>2</sub>, (b) WSe<sub>2</sub> auf hBN, (c) WSe<sub>2</sub> auf Saphir (CVD) und (d) WSe<sub>2</sub> auf Saphir (exfoliert). Es lassen sich sehr deutlich die Bereiche mit Monolagendicke und Bilagendicke von denen des Volumenmaterials unterscheiden. Je höher die Frequenz der Ramanmode liegt, umso dicker ist die Probenstelle.

wendeten Substraten erwarten. Während die Gitterkonstante von WSe<sub>2</sub> rund 3,28 Å beträgt [330], weist hBN eine kleinere Gitterkonstante auf (2,5 Å) [331]. Die Gitterkonstanten aller anderen Substrate sind größer. Somit kann es bei hBN zur Ausbildung leichter biaxialer kompressiver Verspannung kommen, während Monolagen auf blankem Substrat eher tensil verspannt werden. Kompressiv verspannte Lagen zeigen eine größere Verschiebung als tensil verspannte, was sich mit Literaturwerten deckt [324]. Ein Einfluss in umgekehrter Richtung vom WSe<sub>2</sub> auf die Moden des hBN-Substrats wurde ebenfalls berichtet [171].

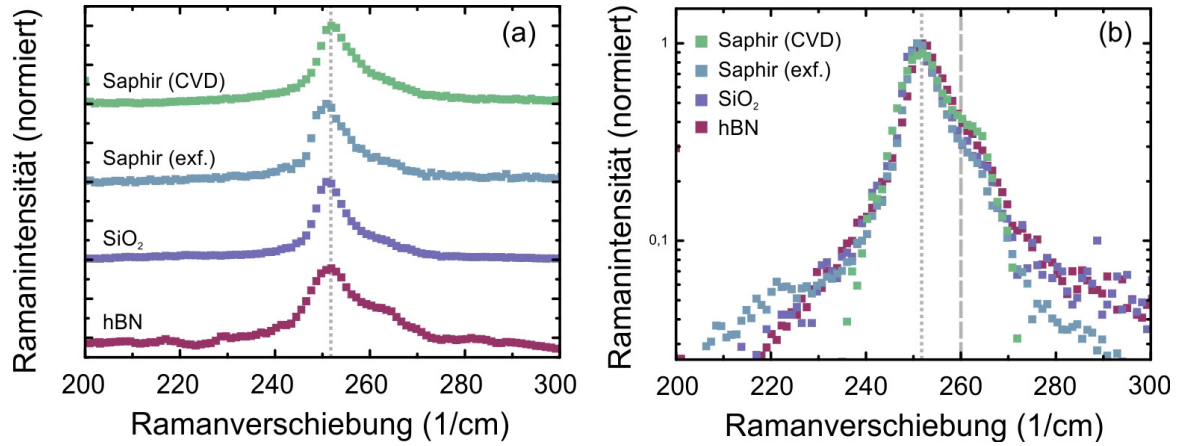
#### Detaillierte Ramananalyse Probenst 1

Probenst 1 wurde zusätzlich einer genaueren Ramananalyse unterzogen. Dazu wurden Linienscans mit einer kleinen Schrittweite (bis zu 0,5 μm) über die exfolierten Proben durchgeführt. Bewerkstelligt wurde dies mithilfe eines piezogetriebenen Verschiebetisches, welcher eine Positioniergenauigkeit von 50 nm aufweist. An jedem Punkt wurde ein komplettes Ramanspektrum aufgenommen. Anhand der Spektren war es möglich ein Höhenprofil der Proben zu erstellen und daraus den Monolagenbereich zu identifizieren. In Abbildung 4.5 sind die extrahierten energetischen Lagen der Ramanresonanzen über dem Ort aufgetragen. Ein Vergleich mit den dazugehörigen Mikroskopbildern erlaubt die einwandfreie Identifizierung der Monolagenbereiche. In Abbildung 4.6 sind



**Abbildung 4.6:** Detaillierte Ramanspektren der vermessenen WSe<sub>2</sub>-Proben auf (a) SiO<sub>2</sub>, (b) hBN, (c) Saphir (CVD) und (d) Saphir (exfoliert). Die Spektren wurden normiert und gegeneinander verschoben. Die unterschiedliche Lage in Abhängigkeit der Dicke lässt sich gut erkennen. Alle Graphen teilen die Legende von (b). Die Lage für Monolagendicke ist zur Veranschaulichung gestrichelt eingezeichnet.

exemplarische Ramanspektren der einzelnen WSe<sub>2</sub>-Proben auf verschiedenen Substraten gezeigt, aus denen jeweils die energetische Lage bestimmt wurde. Zur besseren Sichtbarkeit ist eine senkrechte Linie bei der Monolagenposition eingezeichnet. Man erkennt deutlich die Verschiebung der gesamten Resonanz zu leicht höheren Wellenzahlen mit zunehmender Probendicke. Somit ist es möglich mithilfe der Ramanspektroskopie Monolagen-, Bilagen- und Volumenmaterialbereiche eindeutig zu identifizieren. Ein Vergleich der aufgenommenen Spektren der WSe<sub>2</sub>-Monolagen auf verschiedenen Substraten ist in Abbildung 4.7 gezeigt. Da sich auf einer linearen Skala keine nennenswerten Unterschiede erkennen lassen, sind die gleichen Spektren ebenfalls in einer logarithmischen Skala gezeigt. Auch hier zeigt sich kein Unterschied der verschiedenen Substrate. Man erkennt jedoch sehr deutlich, dass die hochenergetische Schulter bei Ramanverschiebungen größer als 260 cm<sup>-1</sup> liegt. Dadurch ist sichergestellt, dass es sich



**Abbildung 4.7:** Vergleich der Ramanspektren der WSe<sub>2</sub>-Monolagen auf verschiedenen Substraten in (a) linearer Skala und (b) logarithmischer Skala. Die Position der Monolage ist gestrichelt eingezeichnet. In der logarithmischen Skala erkennt man deutlich, dass die Schulter für alle Substrate über 260 cm<sup>-1</sup> liegt, sodass sichergestellt ist, dass es sich um Monolagen handelt.

tatsächlich um WSe<sub>2</sub> mit Monolagendicke handelt [134]. Einflüsse auf die Schwingungsmoden aufgrund der unterschiedlichen Substrate sind allerdings auch bei der genauen Analyse aus den bereits erwähnten Gründen nicht auszumachen.

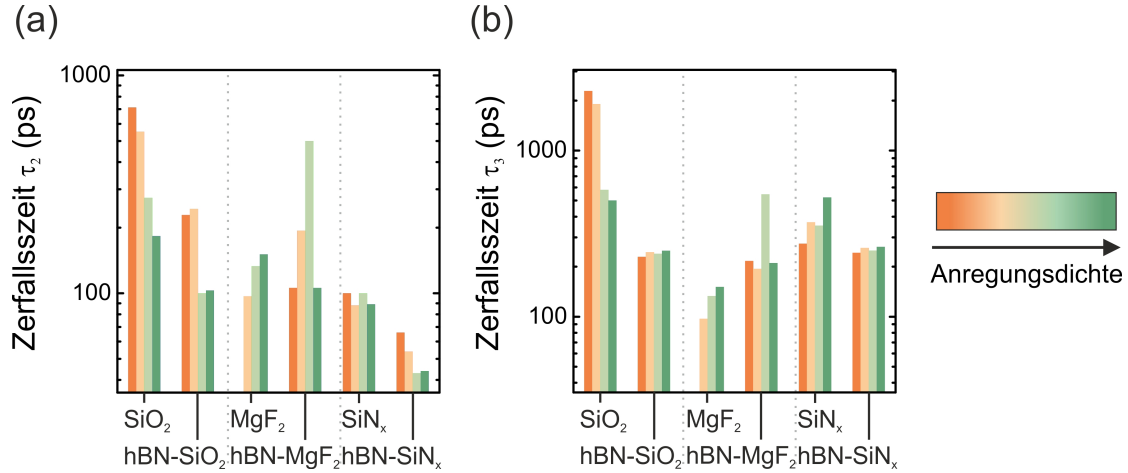
#### 4.1.4 Zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen zur Messung des Einflusses einer hBN-Pufferschicht auf dem Substrat

Zur Untersuchung, ob eine eingebrachte hBN-Zwischenschicht einen Einfluss auf die Dynamik in WSe<sub>2</sub> hat, wurden zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen an Proben 2 durchgeführt. Die aufgenommenen Streakkamerabilder (siehe hierzu Kapitel 3.3.2) wurden dabei über alle Energien integriert und so pro Probe eine Transiente generiert. Diese Transienten wurden mittels einer triexponentiellen Funktion gefittet, um so drei Zeitkonstanten  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  und  $\tau_3$  zu erhalten.

Auf sehr kurzen Zeitskalen ( $< 10$  ps) wird das Zeitverhalten vornehmlich von nicht-strahlenden Auger-Prozessen dominiert [332]. Bei späteren Zeiten kommt es zu einem Energietransfer vom elektronischen System auf das Kristallgitter, welches nach ungefähr 100 ps ins Gleichgewicht kommt. In diesem Zeitbereich kommt es somit zur Dominanz der Wechselwirkung des exzitonischen mit dem phononischen System der WSe<sub>2</sub>-Monolage. Auf langen Zeitskalen zeigt sich das Abkühlen des phononischen Systems [332]. In Abbildung 4.8 sind die ermittelten Zeitkonstanten  $\tau_2$  und  $\tau_3$  für vier verschiedene Anregungsdichten für alle Proben dargestellt.

Betrachtet man die langen Zeiten ( $\tau_3$ ), so fällt auf, dass diese für alle Proben mit einer hBN-Zwischenschicht auf den gleichen Wert zurückgehen, größtenteils unabhän-



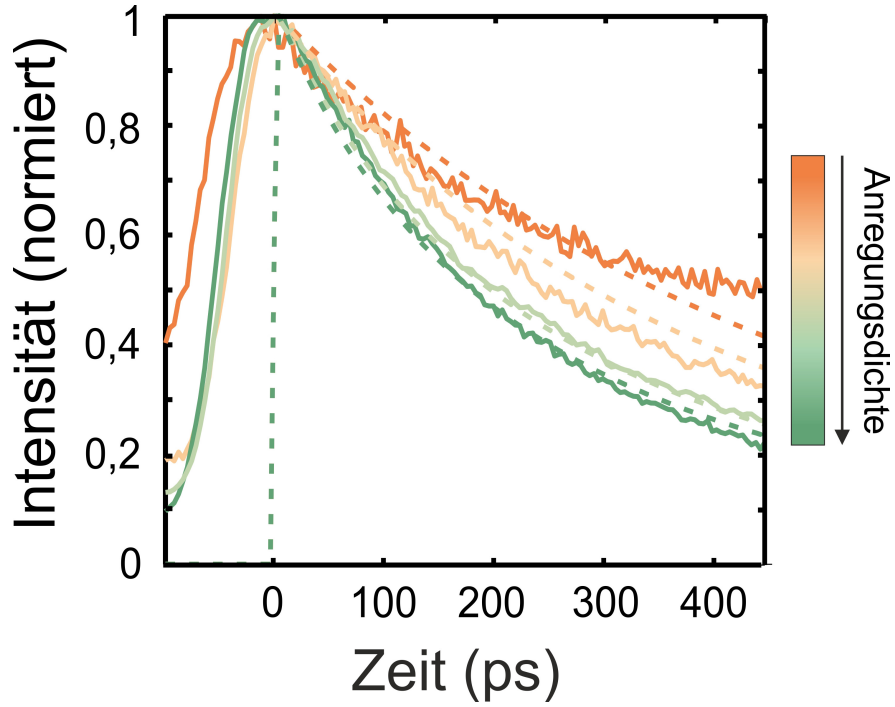


**Abbildung 4.8:** Ermittelte Zeitkonstanten (a)  $\tau_2$  und (b)  $\tau_3$  für den Zerfall der Photolumineszenz auf verschiedenen Substraten bei unterschiedlichen Anregungsdichten, aufgenommen bei Raumtemperatur (300 K). Die Anregungsdichten reichen dabei von 340 W/cm<sup>2</sup> - 10000 W/cm<sup>2</sup>.

gig von der Anregungsdichte. Dies kräftigt die Vermutung, dass sich hier bereits ein Gleichgewicht der Interaktion zwischen Exzitonen- und Phononensystem der WSe<sub>2</sub>-Monolage eingestellt hat. Der Zerfall scheint durch das Phononensystem dominiert zu werden, da andernfalls - für eine exzitronische Dominanz - eine Abhängigkeit von der Anregungsdichte zu erwarten wäre. Im Gegensatz dazu zeigen die Proben ohne hBN-Zwischenschicht eine Abhängigkeit der Zerfallskonstante  $\tau_3$  von der Anregungsdichte. Dies deutet darauf hin, dass Prozesse, welche von der Anregungsdichte abhängig sind - zum Beispiel die Exziton-Exziton-Annihilation, auf die im weiteren Verlauf dieses Kapitels noch genauer eingegangen wird - deutlich schneller bei Proben mit einer hBN-Zwischenschicht ablaufen verglichen zu den Monolagen auf reinem Substrat. Deshalb beobachtet man diese Dynamik nicht mehr im Zeitbereich von einigen 100 ps bei Proben mit hBN-Zwischenschicht. Das allgemein schnellere Abklingen der Emission auf allen Zeitskalen bei Proben mit hBN-Schicht verstärkt diese Vermutung.

Für den Zeitbereich der Konstante  $\tau_2$  zeigt sich eine Abhängigkeit von der Anregungsdichte. Mit zunehmender Dichte wird der Zerfall schneller,  $\tau_2$  also kleiner. Auf mittleren Zeitskalen ( $\tau_2$ ) lässt sich ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen Anregungsdichte und Photolumineszenzlebensdauer erkennen. Diese klingt mit steigender Anregungsdichte zunehmend schneller ab. In Abbildung 4.9 ist dies am Beispiel der WSe<sub>2</sub>-Probe auf SiO<sub>2</sub> mit hBN-Zwischenschicht gezeigt. Es wurde gezeigt, dass dieser mittlere Zeitbereich dominiert wird von Auger-artigen Exziton-Exziton-Annihilationsprozessen [332]. Dabei handelt es sich um Prozesse, die mit steigender Exzitonendichte immer mehr ins Gewicht fallen. Dieser Prozess wurde schon mehrfach in der Literatur im Zusammenhang mit TMDs berichtet [333–335].





**Abbildung 4.9:** Abhängigkeit der Photolumineszenzlebensdauer von der Anregungsdichte gezeigt für die WSe<sub>2</sub>-Probe auf hBN auf SiO<sub>2</sub>, gemessen bei (300 K). Die Anregungsleistung wurde dabei um 1,5 Größenordnungen variiert. Mit zunehmender Anregungsleistung wird der Photolumineszenzzerfall zunehmend schneller. Die Fits wurden nach Gleichung 4.2 angepasst.

Diffundiert ein gebildetes Exziton durch den Kristall, wobei die Reichweite hier direkt von der Mobilität der Ladungsträger und der Lebensdauer abhängt, so kann es auf ein anderes Exziton treffen. In einer Art stimulierte Emissionsprozess zerfällt dabei ein Exziton durch Rekombination von Elektron und Loch. Je höher die Exzitonendichte ist, umso wahrscheinlicher ist es, dass Exzitonen aufeinander treffen und so über das gesamte Ensemble betrachtet die Photolumineszenz schneller abklingt. Zusätzlich können sich Exzitonen noch gegenseitig über langreichweitige Dipol-Dipol Energieaustauschprozesse beeinflussen und so auch schneller rekombinieren. Zur mathematischen Beschreibung dieses Annihilationsprozesses wird ein Model ähnlich dem von Daniel et al. [336] verwendet, welches auf Ratengleichungen für die Exzitonpopulationen beruht:

$$\frac{dN}{dt} = G(t) - \frac{N}{\tau} - \epsilon N^2 \quad (4.2)$$

Dabei beschreibt  $\frac{dN}{dt}$  die zeitliche Änderung der Exzitonpopulation,  $\tau$  ist die ungestörte strahlende Zerfallskonstante der Exzitonen und  $\epsilon$  beschreibt die Gewichtung des quadratischen Einflusses.  $G(t)$  ist der Exzitonengenerationsterm, der in diesem Fall

durch den gepulsten Ti:Sa-Laser realisiert ist. Er wird durch folgenden Term beschrieben:

$$G(t) = \frac{\alpha P \lambda}{2\pi r^2 h c} \frac{N_{gr} - S(t)}{N_{gr}} \frac{\exp\left[-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma_t^2}\right]}{\sqrt{2\pi\sigma_t^2}} \quad (4.3)$$

$P$  ist die Anregungsenergie pro Puls,  $\alpha$  beschreibt den Absorptionskoeffizienten,  $\lambda$  ist die Anregungswellenlänge und  $r$  beschreibt den Radius des Gauss-förmigen Anregungsstrahlprofils.  $S(t)$  beschreibt die Zahl der gebildeten Exzitonen zwischen den beiden Zeitpunkten  $t$  und  $t_0$ . Diese wird wie folgt ermittelt:

$$S(t + dt) = G(t)dt \quad (4.4)$$

$N_{gr}$  beschreibt die anfängliche Dichte der Grundzustände und  $\sigma_t$  beschreibt die spektrale Halbwertsbreite des Anregepulses. Für den quadratisch von der Exzitonendichte abhängigen Term  $\epsilon N^2$  können zwei Grenzfälle definiert werden: Sowohl die Diffusion der Exzitonen als auch der Förster-artige Dipol-Dipol Energietransfer [337] zwischen Exzitonen hängen quadratisch von der Exzitonendichte ab. Deshalb wird zum Einen reine Diffusionslimitierung und im anderen Fall ein reiner Dipolenergietransfer angenommen, um so beide Extremfälle zu betrachten. Für den Fall zweidimensionaler Materialien sind der kurzreichweitige (Diffusion) und der langreichweitige (Dipol-Dipol) Term  $\epsilon$  durch folgende Beziehungen gegeben [336, 338–340]:

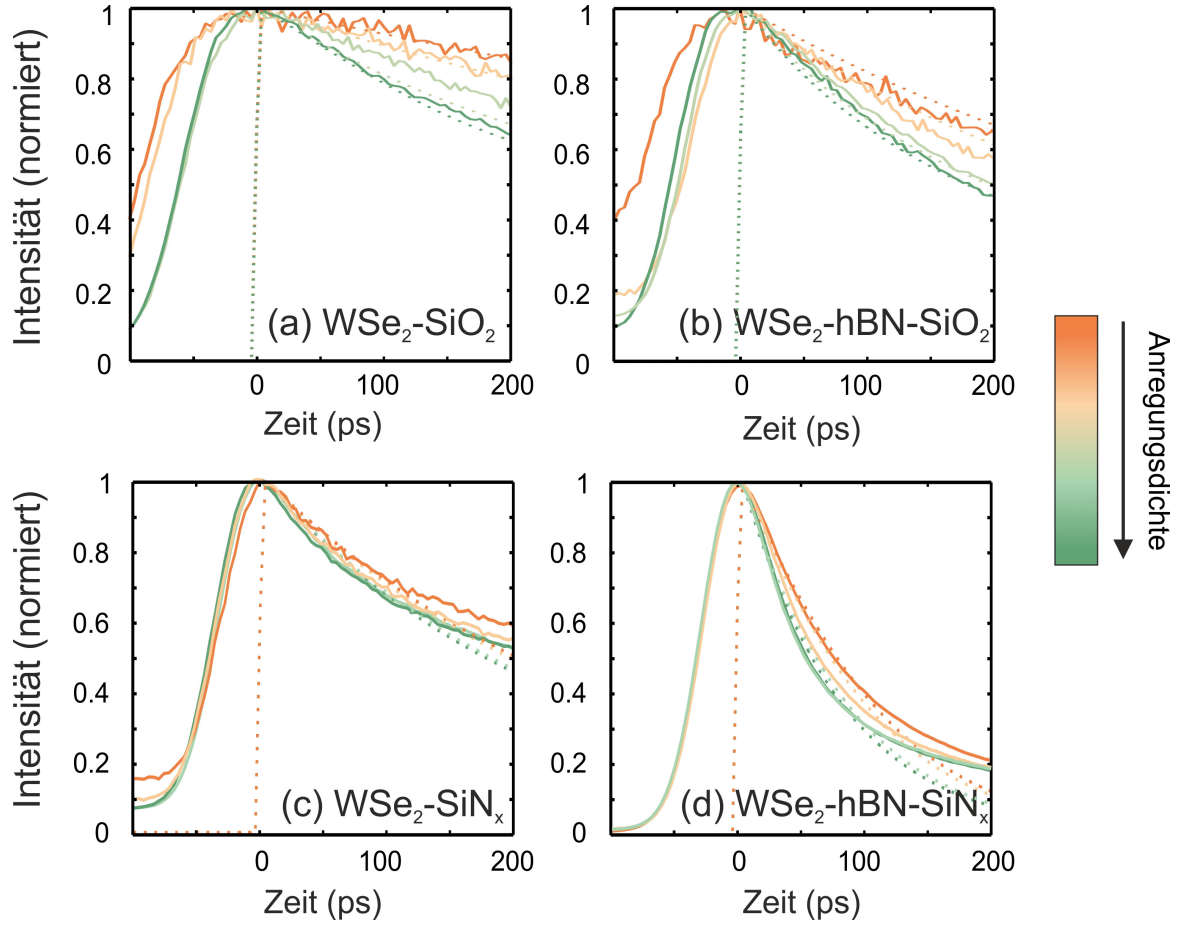
$$\epsilon = \beta_{2D-Diffusion} = -\frac{4\pi D}{\log\left(\frac{1}{2}\sqrt{\frac{1}{Dt}}R_e\right)} \quad (4.5)$$

$$\epsilon = \gamma_{2D-Dipol-Dipol} = \frac{R_0^2 \pi \Gamma\left(\frac{10}{12}\right)}{\Gamma(2)\zeta^{1/3}\tau^d} \quad (4.6)$$

$$d = \frac{Dim}{6}$$

In Gleichung 4.5 steht  $D$  dabei für die Diffusionskonstante und  $R_e$  für den Exzitonradius, unter der Annahme es würde sich dabei um starre Kugeln handeln. Im Fall von Dipol-Dipol Annihilation (Gleichung 4.6) steht  $R_0$  für den Försterradius,  $\Gamma$  für die Gammafunktion und  $\zeta$  repräsentiert die Exzitonenlebensdauer unter der Annahme verschwindender langreichweitiger Transferprozesse. Der Dimensionalitätsparameter  $d$  ist mit der Dimension ( $Dim$ ) der Probe verknüpft (hier  $d = 2$ ).

Der Einfachheit halber und zur Minimierung freier Fitparameter wird für den Exzitonradius  $R_e$  der von Stier et al. [175] experimentell ermittelte Bohrradius und für  $\zeta$  die gemessene Exzitonenzeit  $\tau$  verwendet. In Abbildung 4.10 sind die gemessenen, von der Anregungsdichte abhängigen, Transienten für die WSe<sub>2</sub>-Proben auf SiO<sub>2</sub> und SiN<sub>x</sub>, jeweils mit und ohne hBN-Zwischenschicht, gezeigt. Jeder einzelne Transienten-



**Abbildung 4.10:** Beobachtung von Exziton-Exziton Annihilation mit steigender Anregungsdichte für WSe<sub>2</sub>-Proben auf (a) SiO<sub>2</sub>, (b) hBN-SiO<sub>2</sub>, SiN<sub>x</sub> und hBN-SiN<sub>x</sub> gemessen bei (300 K). Die Anregungsleistung wurde dabei um 1,5 Größenordnungen variiert (von orange nach grün). Mit hBN zeigt sich eine erhöhte Annihilationsrate verglichen zu den Proben auf blankem Substrat.

satz wurde nun mit dem eben vorgestellten Differentialgleichungssystem angefitet. Betrachtet wurden die beiden zuvor erwähnten Extremfälle von rein diffusionslimitierter als auch von rein Förster Dipol-Dipol dominierter Annihilation. Die daraus ermittelten Werte für die besten Fit sind in Tabelle 4.2 aufgelistet. Aus der Diffusionskonstante  $D$  und der Zerfallskonstante  $\tau$  lässt sich eine obere Abschätzung für die mittlere freie Weglänge der Exzitonen ermitteln  $\lambda_{max} = \sqrt{D\tau} \approx 75$  nm. Diese Distanz gibt an, wie weit sich Exzitonen im Schnitt bewegen können, bevor sie mit anderen Exzitonen kollidieren. Es handelt sich dabei um eine obere Abschätzung, da in der zugrunde liegenden Auswertung von einer rein diffusionslimitierten Annihilation ausgegangen wurde und langreichweitige Wechselwirkungen und Dipol-Dipol Transfer völlig ignoriert wurden. Im anderen Extremfall einer rein Dipol-Dipol dominierten Annihilation lässt sich eine obere Abschätzung für den Försterradius  $R_0$  angeben. Dieser liegt in der Größen-

Parameter	Substrat					
	SiO <sub>2</sub>	hBN - SiO <sub>2</sub>	MgF <sub>2</sub>	hBN - MgF <sub>2</sub>	SiN <sub>x</sub>	hBN - SiN <sub>x</sub>
$D$ (nm <sup>2</sup> /ps)	10	9	15	15	5	15
$R_e$ (nm)	<b>1,2</b>	<b>1,5</b>	<b>1,1</b>	<b>1,5</b>	<b>1,4</b>	<b>1,5</b>
$\tau$ (ps)	<b>270</b>	<b>470</b>	<b>45</b>	<b>722</b>	<b>302</b>	<b>111</b>
$\lambda_{max}$ (nm)	52	65	26	104	39	41
$R_0$ (nm)	420	320	250	400	200	350
$\tau$ (ps)	<b>270</b>	<b>470</b>	<b>45</b>	<b>650</b>	<b>287</b>	<b>111</b>

**Tabelle 4.2:** Übersicht über die ermittelten Fitparameter unter Verwendung des Models zur Exziton-Exziton Annihilation. Betrachtet werden die beiden Grenzfälle von rein diffusionslimitierter (obere Hälfte) und rein Dipol-Dipol dominierter (untere Wertepaare) Annihilation. Die dick gedruckten Werte wurden als fest angenommen. Aus den Fits wurden obere Abschätzungen für die maximale Diffusionsreichweite der Exzitonen ( $\lambda_{max}$ ) und den Försterradius ( $R_0$ ) gemacht.

ordnung von ca. 300 nm. Der Försterradius gibt dabei denjenigen Abstand an, bei dem die Wahrscheinlichkeit des Energieübertrags vom Sender zum Empfänger genau 50 % beträgt. Da die beiden Werte außerhalb der hierfür üblichen Werte liegen [341, 342], ist es sehr wahrscheinlich, dass beide Beiträge zur Exziton-Exziton Annihilation beitragen. Nimmt man gleiche Anteile beider Beiträge an, so ergeben sich Försterradien von ungefähr 200 nm und mittlere freie Weglängen der Exzitonen von  $\lambda_{max} \approx 30$  nm.

Das Einbringen einer hBN-Zwischenschicht scheint kaum Einfluss auf die freie Weglänge der Exzitonen zu haben. Tendenziell wird diese etwas größer mit hBN-Schicht. Dies deckt sich mit Beobachtungen an komplett mit hBN eingekapselten WSe<sub>2</sub>-Monolagen, wo ebenfalls ein Anwachsen der Diffusionslänge beobachtet wurde [343]. Dies erklärt sich dadurch, dass durch das Einkapseln die Exzitonen weniger mit oberflächennahen Killerzentren wechselwirken, welche für einen Zerfall sorgen. Mögliche Gründe sind hierbei ein Absättigen dergleichen oder aber ein Einschränken der Exzitonwellenfunktion auf die Mitte der Monolage. Sobald eine hBN-Zwischenschicht eingebracht ist, steigt der effektive Brechungsindex und damit auch der effektive Bohrradius, welcher in den Fits als fixer Wert verwendet wurde. Nach Gleichung 4.5 lässt dies eine höhere Annihilationsrate erwarten. Dass dies auch so ist, lässt sich auf den ersten Blick beim Vergleich der WSe<sub>2</sub>-Monolagenproben mit und ohne hBN-Zwischenschicht in Abbildung 4.10 bestätigen. In Tabelle 4.3 sind die ermittelten Zerfallskonstanten  $\tau_2$  auf mittleren Zeitskalen für alle Proben bei einer Anregungsleistung von 3400 W/cm<sup>2</sup> gezeigt. Man erkennt deutlich das schnellere Abklingen mit Einfügen einer hBN-Zwischenschicht.

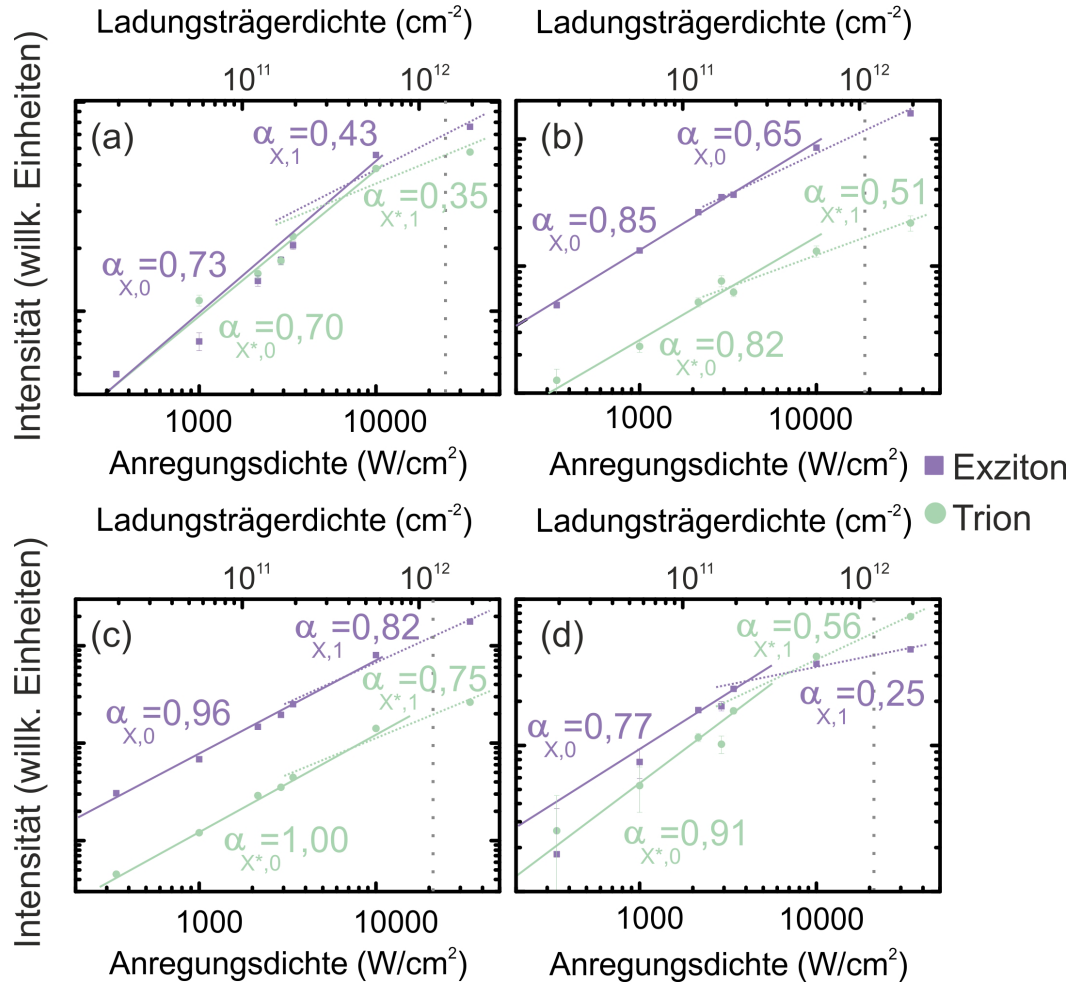
Probe	$\tau_2$ (ps)
WSe <sub>2</sub> - SiO <sub>2</sub>	183
WSe <sub>2</sub> - hBN - SiO <sub>2</sub>	103
WSe <sub>2</sub> - MgF <sub>2</sub>	151
WSe <sub>2</sub> - hBN - MgF <sub>2</sub>	106
WSe <sub>2</sub> - SiN <sub>x</sub>	89
WSe <sub>2</sub> - hBN - SiN <sub>x</sub>	44

**Tabelle 4.3:** Übersicht über die ermittelten Zerfallszeiten  $\tau_2$  auf mittleren Zeitskalen. Mit hBN-Zwischenschicht ist ein deutlich schnelleres Abklingen der Exzitonenemission zu erkennen. Gezeigt sind die Zeitkonstanten bei einer mittleren Anregungsdichte von 3400 W/cm<sup>2</sup>.

#### 4.1.5 Hohe Anregungsdichten

##### Photolumineszenzspektren

An Probenstet 1 wurden ebenfalls zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen durchgeführt. Der Fokus lag dabei auf dem Verhalten bei sehr hohen Anregungsdichten. Verglichen zu den Messungen an Probenstet 2 (vgl. Kapitel 4.1.4) wurde die Anregungsleistung um eine weitere Größenordnung erhöht und damit bis an die Zerstörschwelle der Probe, teilweise auch leicht darüber hinaus, erhöht. Zunächst wurden zeitintegrierte Photolumineszenzmessungen durchgeführt und die erhaltenen Spektren mithilfe von zwei Gaußkurven angefitet (Exziton und Trion), analog zu den Auswertungen in Kapitel 4.1.2. Die daraus ermittelten Intensitäten sowohl für das Exziton als auch das Trion wurden gegen die Anregungsleistung aufgetragen. Dies ist in Abbildung 4.11 für alle vier Proben des Probenstets 1 gezeigt. Zusätzlich wurde die Anregungsleistung noch in eine angeregte Ladungsträgerdichte umgerechnet, um dies später besser mit berechneten Werten vergleichen zu können. Interessanterweise zeigt sich nicht mehr nur ein Steigungswert, wie es bei kleinen Anregungsleistungen (vgl. Kapitel 4.1.2) der Fall war, sondern vielmehr ist nun ein Abknicken zu beobachten. Bei Erreichen einer kritischen Anregungsdichte fällt schlagartig der Steigungswert  $\alpha$  zu kleineren Werten hin ab. Die beiden Steigungen wurden mittels Potenzgesetzen nach Gleichung 4.1 angefitet. Bei niedrigen Anregungsdichten deuten die ermittelten Steigungen ( $<1$ ) erneut auf die Emission aus lokalisierten Zuständen hin, wobei hier die CVD-Probe die größten Steigungen liefert und somit auf die Emission aus am wenigsten lokalisierten Zuständen schließen lässt. Bei Erhöhung über die kritische Anregungsdichte kommt es zur Sättigung der Emissionsintensität. Interessanterweise scheint die Stärke der Sättigung hier stark vom gewählten Substrat und der gewählten Präparationsmethode abzuhängen.



**Abbildung 4.11:** Photolumineszenzintensität für Exziton und Trion aufgetragen gegen die Anregungsdichte für die vier vermessenen WSe<sub>2</sub>-Proben auf (a) SiO<sub>2</sub>, (b) hBN, (c) Saphir (CVD) und (d) Saphir (exfoliert). Die Abhängigkeit wurde mithilfe von Gleichung 4.1 angefitet. Bei Erreichen einer kritischen Anregungsdichte erfolgt ein Abknicken der Steigung  $\alpha$ . Der errechnete Wert für das Einsetzen des Mott-Übergangs ist ebenfalls gestrichelt eingezeichnet.

Zur Überprüfung, ob diese Änderung der Steigung einem Mott-Übergang von exzitonomischem zum Plasmaregime zuzuordnen ist, wurde zusätzlich die Abschirmungslänge  $l_c$  in der Debye-Hückel-Näherung [19] berechnet:

$$l_c = \left( \frac{\epsilon_0 \epsilon_{\text{eff}} k_B T}{8\pi e^2 n_p} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.7)$$

Probe	$\epsilon_{\text{eff}}$	$n_M (10^{12} \text{ cm}^{-2})$	$l_d \text{ (nm)}$
WSe <sub>2</sub> - SiO <sub>2</sub>	9,04	1,473	0,5270
WSe <sub>2</sub> - Saphir (exfoliert)	8,63	1,250	0,5825
WSe <sub>2</sub> - Saphir (CVD)	8,63	1,250	0,5825
WSe <sub>2</sub> - hBN - SiN <sub>x</sub>	8,61	1,123	0,6305

**Tabelle 4.4:** Errechnete Werte für die effektive Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_{\text{eff}}$ , die Abschirmungslänge  $l_d$ , sowie die dazugehörige kritische Ladungsträgerdichte  $n_M$  für alle WSe<sub>2</sub>-Proben des Probensets 1.

Ein Übergang findet nun statt, wenn sich die Abschirmungslänge in der Größenordnung des Exziton-Bohrradius befindet [19]. Dies führt zu einer erforderlichen Ladungsträgerdichte  $n_M$  von

$$n_M = (1, 19)^2 \frac{\epsilon \epsilon_0 k_B T}{e 2 a_b^2} \quad (4.8)$$

Dabei bezeichnet  $\epsilon_{\text{eff}}$  in Gleichung 4.7 die effektive Permittivität, welche mithilfe der Effektive-Medium-Näherung [344] berechnet wurde. Dabei wird das Exziton als starre Kugel angenommen und die relevanten Raumanteile der jeweiligen Materialien entsprechend ihrer Anteile innerhalb des Bohrradius  $a_B$  gemittelt.  $k_B T$  ist die thermische Energie,  $e$  die Elementarladung und  $\epsilon_0$  die Dielektrizitätskonstante des Vakuums. Es wurde die statische Permittivität ( $\epsilon_{\text{eff}}(\omega = 0)$ ) genutzt und der Bohrradius wurde aus [140] entnommen. Die errechneten Werte für  $l_d$  und  $n_M$  sind in Tabelle 4.4 zusammengefasst. Die erhaltenen Werte für die kritische Anregungsdichte für den Mott-Übergang sind in Abbildung 4.11 ebenfalls markiert. Vergleicht man die errechneten mit den experimentell bestimmten Werten für den Übergang zwischen den zwei Steigungen im Intensität-gegen-Anregungsleistungs-Graph, so kann dies durchaus durch einen Mott-Übergang erklärt werden. Leider unterscheiden sich die ermittelten effektiven Permittivitätszahlen  $\epsilon_{\text{eff}}$  nur sehr wenig, da ein großer Teil des Exziton-Bohrradius im Vakuum verläuft. Dadurch unterscheiden sich auch die errechneten kritischen Anregungsdichten nur unwesentlich und die groben Leistungsschritte der Messung erlauben es weder Unterschiede zwischen den Substraten, noch den genauen Wert für den Anfang des Übergangs zu bestimmen. Hierfür ist eine Messung mit deutlich feineren Leistungsschritten in der Anregungsleistung notwendig. Die kleinere Steigung beim Erreichen des Mott-Übergangs wurde ebenfalls bereits theoretisch vorhergesagt [152] und durch einen Vielteilchen-Renormalisierungseffekt erklärt. Durch das Anhäufen von Ladungsträgern am  $K$ -Punkt aufgrund der erhöhten Anregungsdichte, kommt es zu einer Veränderung der elektronischen Bandstruktur. Dabei sinkt das  $\Sigma$ -Tal schneller zu niedrigeren Energien als das  $K$ -Tal, sodass es zu einem Ladungsträgerabfluss in das

Probe	$\tau$ (ps)	$D$ (nm <sup>2</sup> /ps)	$a_B$ (nm)
WSe <sub>2</sub> - SiO <sub>2</sub>	-	-	1,20
WSe <sub>2</sub> - Saphir (exfoliert)	188	50	1,35
WSe <sub>2</sub> - Saphir (CVD)	28,5	26,8	1,35
WSe <sub>2</sub> - hBN - SiN <sub>x</sub>	362	35	1,50

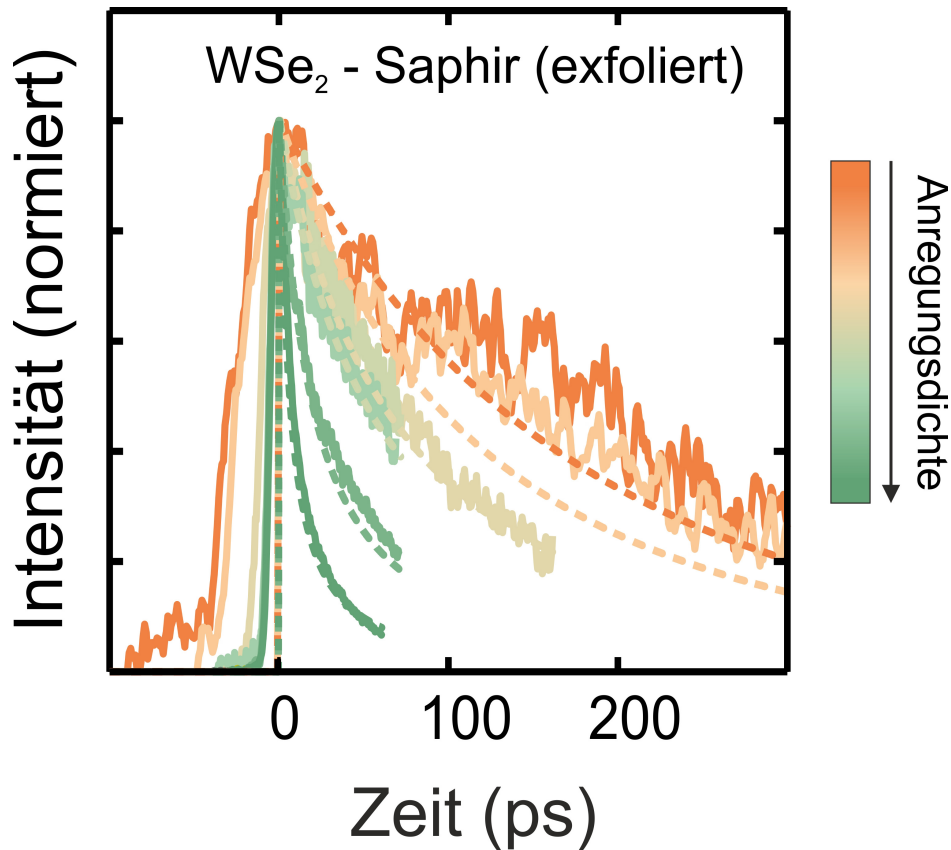
**Tabelle 4.5:** Ermittelte Werte für die Diffusionskonstante  $D$  und die Zerfallszeit  $\tau$  für Proben set 1. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur. Die Werte für die Bohrradien wurden aus [140] entnommen und der Wert für Saphir daraus interpoliert.

$\Sigma$ -Tal kommt und die Bandlücke indirekt wird. Die Vielteilchenrechnung sagt einen kritischen Wert von  $3 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$  vorher, was in der Größenordnung der hier beobachteten Übergänge liegt.

### Zeitaufgelöste Photolumineszenzspektren

Es wurden ebenfalls zeitaufgelöste Messungen bis in den sehr hohen Anregungsdichtebereich durchgeführt. Die erhaltenen Transienten konnten mithilfe des Modells der Exziton-Exziton-Annihilation (Gleichung 4.2) angefitet werden. Die WSe<sub>2</sub>-Probe auf SiO<sub>2</sub> degradierte jedoch leider vor den Messungen mit hohen Anregungsdichten, sodass lediglich die Proben auf hBN und auf Saphirsubstraten (CVD-gewachsen und exfoliert) ausgewertet werden konnten. In Abbildung 4.12 ist exemplarisch ein Satz Transienten für die exfolierte WSe<sub>2</sub>-Probe auf Saphir gezeigt. Man erkennt sehr deutlich wieder das schnellere Abklingen der Photolumineszenz mit steigender Anregungsdichte. Sobald die Anregungsdichte den kritischen Wert erreicht, an dem es bei den zeitintegrierten Messungen zum Abknicken der Steigung  $\alpha$  kam, ist eine noch stärker werdende Verschnellerung des Abklingens sichtbar. Alle gemessenen Transientensätze wurden erneut mit Gleichung 4.2 angefitet und der Fall von Diffusionslimitierung betrachtet. Die ermittelten Werte für die Diffusionskonstanten und Zerfallszeiten sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Die Fits geben den Kurvenverlauf sehr gut wieder und die beobachteten Annihilationsraten stimmen sehr gut mit den von Mouri et al. vermessenen überein [335]. Die CVD-gewachsene WSe<sub>2</sub>-Probe auf Saphir zeigt dabei ein deutlich anderes Verhalten als die beiden exfolierten WSe<sub>2</sub>-Proben. Der Exziton-Bohrradius in den Fits wurde für die Proben auf SiO<sub>2</sub> und auf hBN aus [140] entnommen. Für Saphir wurde der Bohrradius aus den anderen beiden Werten interpoliert. Die erhaltenen Diffusionskonstanten  $D$  sind leicht größer, aber in der gleichen Größenordnung, wie zuvor berichtete Werte [86, 345]. Auch hier scheint die Annihilationsrate wieder nicht rein durch die Diffusion limitiert zu sein, sondern die langreichweitige



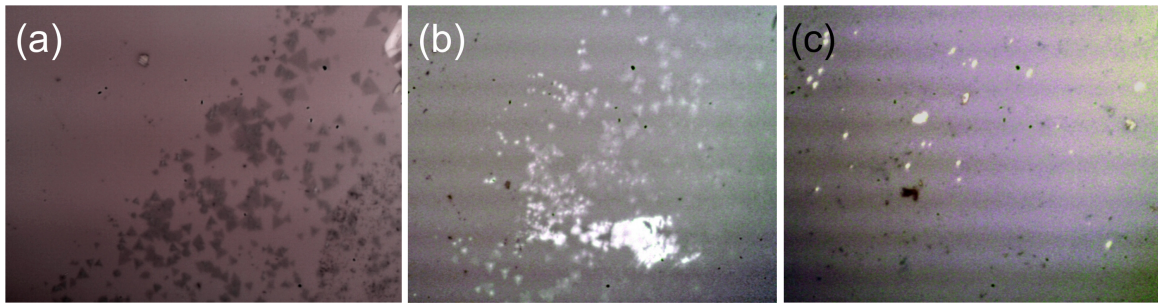


**Abbildung 4.12:** Gemessene Transienten der WSe<sub>2</sub>-Probe auf Saphir (exfoliert) bei Raumtemperatur. Man erkennt deutlich das schnellere Abklingen der Photolumineszenz mit zunehmender Anregungsleistung. Bei Erreichen der kritischen Dichte für den Mott-Übergang kommt es zu einem drastisch schnelleren Abfall des Signals (zwei höchste Leistungen).

Dipol-Dipol-Wechselwirkung trägt ebenfalls zur Vergrößerung der Annihilationsrate bei. Der Unterschied zwischen CVD-gewachsener Probe und den exfolierten Proben kann wieder vielfältigen Ursprungs sein. Sowohl die verschiedenen Verspannungsgrade als auch die unterschiedliche Monolagenqualität und Effekte, welche durch unterschiedlich raue Oberflächen hervorgerufen werden, spielen dabei eine Rolle. Der schnellere Zerfall der Photolumineszenz der CVD-Probe verglichen mit den exfolierten Proben korreliert dabei direkt mit der geringeren Diffusionskonstante  $D$ . Wie es scheint, neigen CVD-gewachsene WSe<sub>2</sub>-Proben weniger zu, von der Anregungsdichte abhängigen, Zerfallsmechanismen, da der generelle Zerfall schon deutlich schneller erfolgt.

## 4.2 CVD-gewachsenes WSe<sub>2</sub> auf unterschiedlichen Substraten

Nachdem im vorherigen Teil dieses Kapitels ausschließlich Monolagen auf verschiedenen Substraten untersucht wurden, wird in diesem Teil des Kapitels die Analyse auf



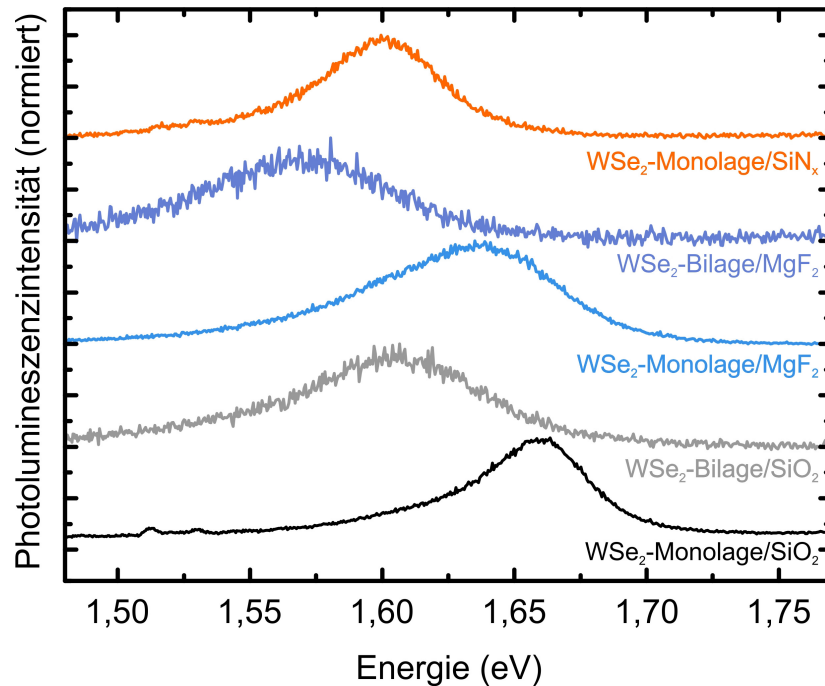
**Abbildung 4.13:** Mikroskopbilder der vermessenen CVD-gewachsenen  $\text{WSe}_2$ -Proben auf  $\text{SiO}_2$  (a),  $\text{MgF}_2$  (b) und  $\text{SiN}_x$  (c). Bei der gewachsenen Probe auf  $\text{SiO}_2$  lässt sich gut die dreieckige Struktur der Lagen erkennen. (b) und (c) sind transferierte Proben. Auf  $\text{SiN}_x$  (c) ist nur noch vereinzelt  $\text{WSe}_2$ -Lage zu erkennen. Zudem liefert  $\text{SiN}_x$  den schlechtesten Kontrast.

Bilagen erweitert. Das verwendete Probenset besteht dabei wie im letzten Teil aus  $\text{WSe}_2$ , welches dieses mal jedoch ausschließlich durch CVD-Wachstum hergestellt und nach dem Wachstumsprozess auf weitere Substrate übertragen wurde. Neben grundlegenden Eigenschaften wie Photolumineszenz- und Ramanmessungen soll dieses Mal vor allem das Verhalten bei sehr hohen Anregungsdichten untersucht und analysiert werden.

#### 4.2.1 Vorstellung der Proben

Die in diesem Teilkapitel vermessenen Proben wurden mit der CVD-Technik auf  $\text{SiO}_2$ -Substrat gewachsen. Als Präkursoren kamen dabei Wolframoxid ( $\text{WO}_3$ ) und elementares Selen (Se) zum Einsatz. Nach dem Wachstum und der abschließenden Abkühlphase auf Raumtemperatur wurden die gewachsenen Proben mit einer dünnen Schicht PMMA (650 A4) beschichtet und diese getrocknet. Anschließend wurden die Chips für 10 Minuten in 30-prozentiger Kaliumhydroxidlösung (KOH) gebadet, wodurch die  $\text{SiO}_2$ -Schicht auf dem Si-Substrat weggeätzt wurde. Die gewachsenen  $\text{WSe}_2$ -Schichten auf dem PMMA-Film schwimmen dann auf der Lösung auf. Diese aufschwimmenden Schichten wurden mit deionisiertem Wasser gereinigt und können so auf ein neues Substrat transferiert werden. Dabei kamen  $\text{MgF}_2$  und  $\text{SiN}_x$  als weitere Substrate zum Einsatz. Die transferierten Proben wurden im Ofen ausgebacken und die PMMA-Schicht mithilfe von Aceton entfernt. Anschließend wurden die so erhaltenen Proben noch für 2,5 Stunden bei  $350^\circ\text{C}$  im Ofen ausgeheilt. Dadurch konnten letzte Überreste der Polymere entfernt werden.

In Abbildung 4.13 sind Bilder der untersuchten Proben gezeigt. Abbildung 4.13 (a) zeigt die Probe auf  $\text{SiO}_2$ , wie sie gewachsen wurde. Man erkennt deutlich die dreieckige Form des  $\text{WSe}_2$ . Neben Monolagen sind auch dickere Stellen zu erkennen. Ab-

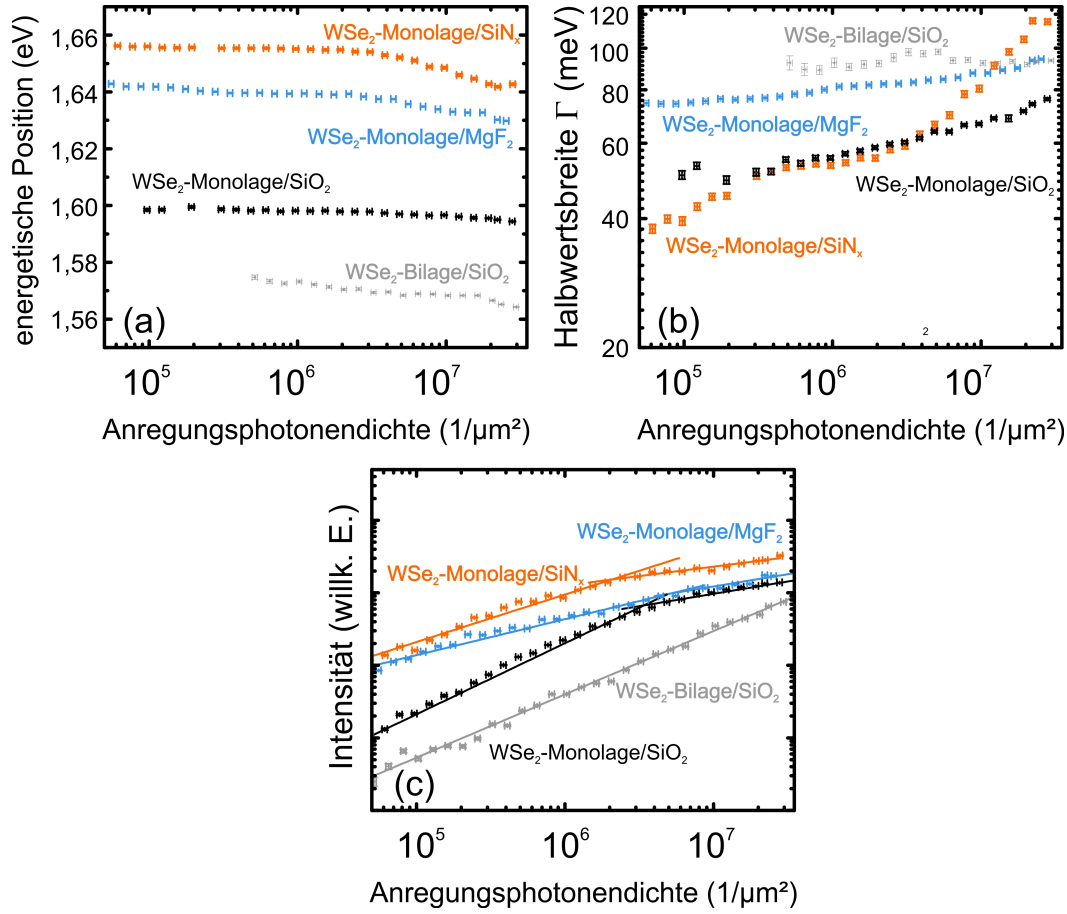


**Abbildung 4.14:** Photolumineszenzspektren der vermessenen CVD-gewachsenen WSe<sub>2</sub>-Proben auf SiO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub> und SiN<sub>x</sub> nach Anregung mit einem 400 nm Ti:Sa-Laser. Es wurden jeweils Monolagen und Bilagen vermessen. Lediglich bei WSe<sub>2</sub> auf SiN<sub>x</sub> ließen sich keine Bilagen finden. Die Spektren wurden auf ihr Maximum normiert und gegeneinander verschoben.

Abbildung 4.13 (b) & (c) zeigen die transferierten Proben auf MgF<sub>2</sub> und SiN<sub>x</sub>. Auf MgF<sub>2</sub> lässt sich ebenfalls eine Große Menge an WSe<sub>2</sub>-Flocke erkennen, während es auf der Probe auf SiN<sub>x</sub> schon deutlich schwieriger wird, größere Bereiche mit WSe<sub>2</sub> zu finden. Zudem ließen sich auf SiN<sub>x</sub> keine Bereiche mit Bilagendicke finden. SiN<sub>x</sub> lieferte zudem den schlechtesten Kontrast im sichtbaren Bereich im optischen Mikroskop, da es den meisten Teil des Lichtes absorbiert und die Rückreflektion somit sehr schwach war.

#### 4.2.2 Photolumineszenzspektren

Um einen ersten Überblick über die untersuchten Proben zu bekommen, wurden Photolumineszenzmessungen bei Raumtemperatur durchgeführt. In Abbildung 4.14 sind die erhaltenen Photolumineszenzspektren der WSe<sub>2</sub>-Proben auf allen drei Substraten gezeigt. Es wurde jeweils auf Monolagen als auch auf Bilagen gemessen. Lediglich auf SiN<sub>x</sub> ließ sich, wie oben bereits erwähnt, keine Flocke mit Bilagendicke finden. Alle vermessenen Flocken emittieren in einer relativ breiten, konturlosen Bande mit einer Halbwertsbreite von ungefähr 50 meV bis 100 meV. Die asymmetrische Linienform der Emission weist darauf hin, dass es sich um Banden, welche aus mehreren Übergängen bestehen, handelt. Aufgrund der energetischen Lage tragen hier sowohl das



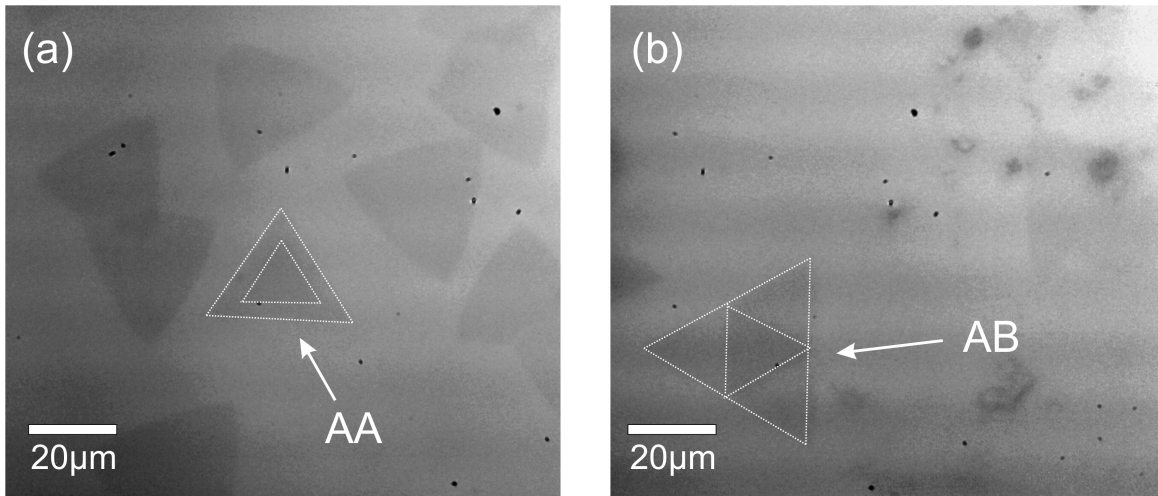
**Abbildung 4.15:** (a) Energetische Lage, (b) Halbwertsbreite  $\Gamma$  und integrierte Intensität (c) der Photolumineszenzbande der CVD-gewachsenen WSe<sub>2</sub>-Proben in Abhängigkeit der Anregungsleistung des gepulsten, frequenzverdoppelten (400 nm) Ti:Sa-Lasers. Die Lumineszenzbande besteht aus einer Mischung von A-Exziton und Trion, welche aber nicht separiert werden können. Die gezeigten Werte stammen aus einer Anpassung der gemessenen Photolumineszenzspekren mit einer Gaußkurve. Alle drei gezeigten Größen zeigen eine von der Anregungsleistung abhängige Änderung bei hohen Leistungen.

A-Exziton als auch das Trion zur Emission bei. Beim Betrachten der energetischen Lage der Banden fällt auf, dass die WSe<sub>2</sub>-Probe auf SiO<sub>2</sub> (wie gewachsen) eine signifikante Rotverschiebung verglichen zu den beiden transferierten Proben aufweist. Diese Verschiebung von rund 50 meV (ungefähr 20 nm) kann auf größere Verspannungswerte in der gewachsenen Probe, verglichen zu den beiden transferierten, zurückgeführt werden [325, 346]. Durch das Transferieren der gewachsenen WSe<sub>2</sub>-Lagen auf ein anderes Substrat kann die Gitterkonstante des WSe<sub>2</sub> relaxieren, wodurch sich die Verspannung in den einzelnen Lagen [347] verringert. Jedoch ist auch ein kleiner Unterschied in der energetischen Lage der Emissionsbanden der beiden transferierten Lagen zu sehen.

Die WSe<sub>2</sub>-Monolage auf MgF<sub>2</sub> emittiert leicht rotverschoben gegenüber der WSe<sub>2</sub>-Monolage auf SiN<sub>x</sub> (ungefähr 10 nm). Diese kleine Verschiebung ist auf die geänderte dielektrische Umgebung zurückzuführen [17, 348–350]. Durch das Ausheizen nach dem Transfer ist der Kontakt der WSe<sub>2</sub>-Lagen zum Substrat bedeutend besser als bei nicht ausgeheizten Proben.

Die Bilagen emittieren jeweils etwa 70 meV rotverschoben gegenüber den Monolagen und weisen eine spürbar geringere Intensität auf (siehe größeres Rauschlevel der normierten Spektren in Abbildung 4.14). Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Bandstruktur im Bilagenfall schon deutlich „indirekter“ ist verglichen zum Monolagenfall [134].

Um einen tieferen Einblick in die Abhängigkeit der Photolumineszenzbanden von der Anregungsdichte zu erhalten, wurden Messungen mit variabler Anregungsdichte durchgeführt. Die Anregungsdichte wurde dabei über drei Größenordnungen variiert, angefangen bei sehr niedrigen Dichten, welche sich gerade noch so mit sehr langer Integrationszeit messen ließen, bis hin zur experimentell ermittelten Zerstörschwelle der einzelnen Proben. Die so gemessenen Spektren wurden mithilfe von Gaußkurven angefitet und mit deren Hilfe die energetische Lage der Emission, deren Halbwertsbreite  $\Gamma$  sowie die integrierte Intensität der Emission bestimmt. In Abbildung 4.15 sind die so erhaltenen Werte in Abhängigkeit der Anregungsleistung gezeigt. Beim Betrachten der energetischen Lage der Emission lässt sich mit zunehmender Anregungsleistung eine Verschiebung hin zu niedrigeren Energien beobachten. Diese Rotverschiebung wurde bereits an TMDs beobachtet [332]. Bei Erreichen einer bestimmten kritischen Anregungsleistung wird diese Rotverschiebung zunehmend stärker (siehe Abbildung 4.15(a)). Die Grenze, ab der dieses Phänomen einsetzt, stimmt dabei mit der erwarteten Mott-Dichte, welche den Übergang vom exzitonischen zum Plasma/Exziton-Koexistenz Regime beschreibt, überein (siehe Kapitel 4.1.5). Es scheint so, als läge die benötigte Anregungsleistung für diesen Übergang bei der Bilage leicht höher verglichen mit den Monolagenproben. Dies kann man sich folgendermaßen erklären: Durch die Bilagenkonfiguration kommt es zu einer Verringerung der Abschirmung der Exzitonen untereinander und es sind generell höhere 2D-Exzitonendichten möglich, da diesen statt einer nun zwei Lagen zur Verfügung stehen. Interessanterweise unterscheiden sich die Proben in der Stärke der Änderung der energetischen Lage. Dieses Phänomen ist das Ergebnis komplexer Vielteilchenwechselwirkungen. Zum tieferen Verständnis bedarf es hierbei genauerer Nachforschungen und theoretischen Modellen, um diese unterschiedlichen Änderungen zu verstehen. Mit der Rotverschiebung bei hohen Anregungsleistungen einhergehend, kommt es zu einer Vergrößerung der Halbwertsbreite  $\Gamma$  der Emissionsbande (Abbildung 4.15(b)). Bei niedrigen Anregungsdichten sind die Emissionsbanden asymmetrisch, während sie mit steigender Anregungsleistung immer



**Abbildung 4.16:** Mikroskopische Aufnahmen einer AA-Stapelfolge (a) und einer AB-Stapelfolge (b) von CVD-gewachsenem WSe<sub>2</sub>. Die Unterscheidung erfolgt rein nach dem Erscheinungsbild.

gaußförmiger werden. In Abbildung 4.15(c) ist die integrierte Gesamtintensität der Bande gegen die Anregungsleistung in einer doppelt logarithmischen Auftragung gezeigt. Die Abhängigkeit wurde mithilfe von Gleichung 4.1 angefitet. Bei niedrigen Anregungsleistungen beträgt die Steigung für alle WSe<sub>2</sub>-Proben ungefähr  $\alpha = 0,7$ , was auf Emission aus lokalisierten exzitonischen Zuständen hindeutet. Ab einem kritischen Anregungsphotonenfluss von  $4,5 \cdot 10^6 \mu\text{m}^{-2}$  ändert sich die Steigung drastisch bis fast auf 0. Diese Änderung in der Steigung ist dem Mott-Übergang vom exzitonischen System zum Plasmaregime mit heißen Ladungsträgern zuzuschreiben [19]. Bis auf die WSe<sub>2</sub>-Bilagen-Probe auf SiO<sub>2</sub> zeigen alle vermessenen Flocken ein solches Abknickverhalten. Innerhalb der Fehler bei der Bestimmung dieses Übergangs lässt sich für die kritischen Anregungsleistung keine Abhängigkeit vom Substrat feststellen.

#### 4.2.3 Unterschiedliche WSe<sub>2</sub>-Stapelfolgen

Um die Dynamik der Photolumineszenz zu untersuchen, wurden zeitaufgelöste Messungen mithilfe einer Streackkamera durchgeführt (für Versuchsaufbau siehe Kapitel 3.3.2). Es wurde bei den Messungen nicht nur zwischen Monolagen und Bilagen unterschieden, sondern es wurden gezielt Bilagen gesucht, welche eine besondere Stapelfolge aufweisen. Vor kurzer Zeit rückte der Effekt der Stapelung der einzelnen Monolagen zu Bilagen innerhalb eines Materials (sogenannte „homojunctions“) in den Fokus der aktuellen Forschung [297, 351, 352]. Theoretisch ist es möglich, die einzelnen Lagen aufgrund der schwachen Wechselwirkung zwischen den Lagen in jedem beliebigen Winkel aufeinander zu stapeln. Es stellte sich jedoch heraus, dass zwei hochsymmetrische Stapelfolgen präferiert vorkommen. Diese bezeichnet man als AA- und AB-

Stapelfolge [353]. Während die zumeist für das Exfolieren verwendeten WSe<sub>2</sub>-Kristalle eine 2H AB-Konfiguration aufweisen, ist der bevorzugte Wachstumstyp beim CVD-Wachstum die AA-Konfiguration [354]. Aufgrund der unterschiedlichen Symmetrie dieser beiden Stapelfolgen, sind auch unterschiedliche Eigenschaften der Bilagen zu erwarten. Die AA-Stapelfolge besitzt die Raumgruppe R3m und somit keine Inversionssymmetrie, während die AB-Stapelfolge der P6<sub>3</sub>/mmc-Raumgruppe zuzuordnen ist, welche Inversionssymmetrie besitzt [355]. Sowohl die Exzitonenebindungsenergie als auch die Bandstruktur weisen hier in Berechnungen Unterschiede auf [356]. Da die AA-Stapelfolge keine Inversionssymmetrie aufweist (ebenso wie die Monolage), kann sie „mehr“ als Monolage gesehen werden als die AB-Stapelfolge.

Bei der AA-Stapelfolge weist die zweite Lage die gleiche Orientierung wie die darunter liegende Monolage auf, während bei der AB-Stapelung die zweite Lage um 60° gedreht ist gegenüber der darunter liegenden Monolage. Dies entspricht auch der natürlichen Stapelfolge in WSe<sub>2</sub>-Volumenmaterial. Da es mit dem optischen Mikroskop nicht möglich ist, die atomare bzw. kristalline Struktur der Proben zu erkennen, erfolgt die Benennung im Folgenden anhand der optischen Mikroskopbilder. Sobald die zweite aufgewachsene Schicht (oberes Dreieck) die gleiche Orientierung wie das darunter liegende aufweist, wird diese Bilage im Folgenden als AA-Stapelfolge bezeichnet. Ist das obere Dreieck um 180° gedreht gegenüber dem unteren, handelt es sich um eine AB-Stapelfolge. In Abbildung 4.16 sind Mikroskopbilder für beide genannten Fälle gezeigt.

### Reflektionsmessungen an AA- und AB-Stapelfolgen WSe<sub>2</sub>

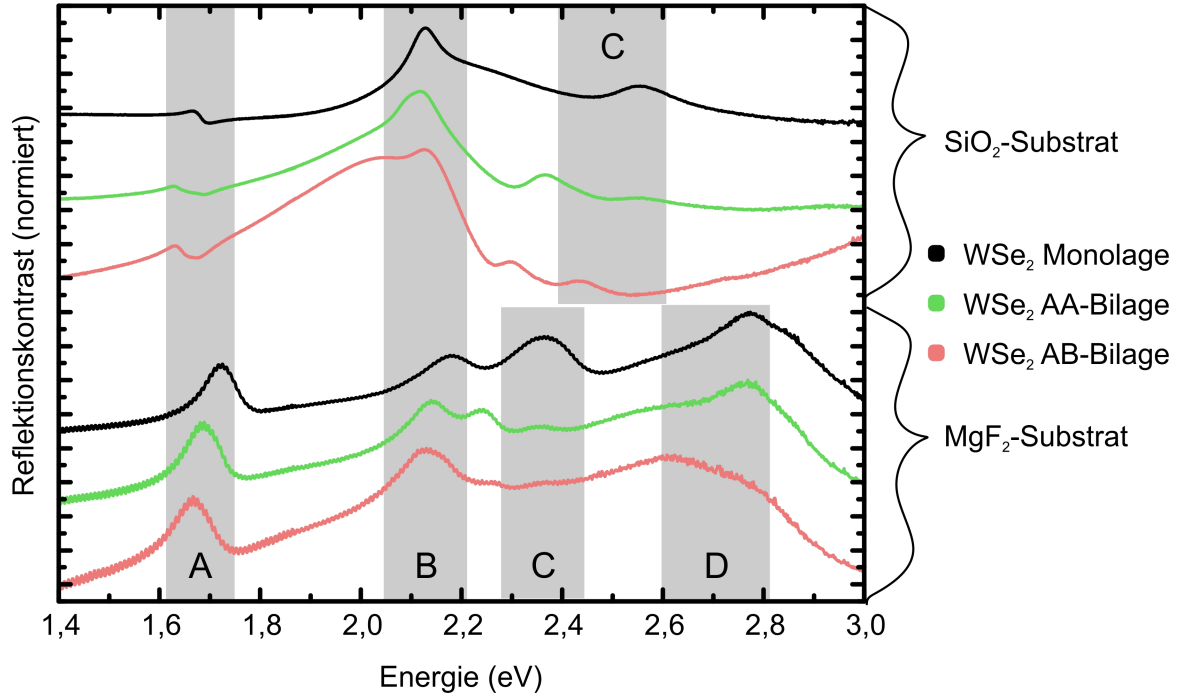
In Abbildung 4.17 sind gemessene Spektren des Reflektionskontrastes der WSe<sub>2</sub>-Proben auf SiO<sub>2</sub> und MgF<sub>2</sub> gezeigt. Leider ließen sich keine verwertbaren Spektren auf SiN<sub>x</sub> aufnehmen. In den Spektren ist jeweils der Reflektionskontrast gegen die Energie aufgetragen:

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_{\text{Probe}} - R_{\text{Substrat}}}{R_{\text{Substrat}}}$$

Der abgedeckte Energiebereich reicht dabei von 1,4 eV bis 3 eV (410 nm - 885 nm). Die Messung des Reflektionskontrastes erlaubt es, auch höhere Exzitonenzustände zu untersuchen, welche in einem Photolumineszenzexperiment nicht sichtbar sind, da die Emission stets aus den energetisch niedrigsten Zuständen erfolgt. Zudem ist es möglich angeregte Exzitonenzustände zu beobachten, welche in Analogie zum Wasserstoffatom als 2s, 3s usw. bezeichnet werden. Im Gegensatz zu p- oder d-artigen Zuständen, sind diese Dipol-erlaubt [177, 357].

Gezeigt sind jeweils pro Substrat (SiO<sub>2</sub> und MgF<sub>2</sub>) die Spektren für Monolage sowie eine AA- und eine AB-Stapelfolge. Die Spektren weisen zahlreiche Resonanzen auf. Für





**Abbildung 4.17:** Gemessener Reflektionskontrast  $\frac{\Delta R}{R}$  für Monolagen, AA- und AB-Stapelfolgen auf den beiden Substraten SiO<sub>2</sub> und MgF<sub>2</sub>. Die Bereiche für die A-, B-, C- und D-Exzitonen sind grau unterlegt. Im Bilagenfall kommt es zu einer Rotverschiebung aller Resonanzen und es tauchen zusätzlich neue Resonanzen auf. Die generelle Rotverschiebung der SiO<sub>2</sub>-Probe gegenüber der Probe auf MgF<sub>2</sub> ist auf Verspannung zurückzuführen. Die Spektren wurden normiert und gegeneinander verschoben.

den Monolagenfall lassen sich diese eindeutig in Übereinstimmung mit der Literatur [139] den Exzitonen A, B, C und D zuordnen. Bei der verspannten (wie gewachsen) Probe auf SiO<sub>2</sub> lassen sich lediglich die ersten drei Exzitonenresonanzen (A, B, C) erkennen. Diese liegen stets bei niedrigeren Energien als ihre Pendanten in der unverspannten Probe (MgF<sub>2</sub>). Beim Übergang von der Monolage zur Bilage fällt auf, dass sämtliche Resonanzen rot verschoben, wie es auch in der Photolumineszenz (siehe Abbildung 4.14) beobachtet wurde. Außerdem tauchen weitere neue Resonanzen auf bzw. werden deutlicher sichtbar. Eine konkrete Zuordnung ohne theoretische Vergleichsdaten ist hier sehr schwierig, da es sich sowohl um höhere angeregte Zustände der Exzitonen als auch um neu auftauchende Übergänge zwischen den Lagen handeln kann, welche unglücklicherweise im gleichen Energiebereich liegen. In MoSe<sub>2</sub> wurden ebenfalls neue Übergänge beobachtet und mithilfe der Theorie zugeordnet [264].

Leider war es nicht möglich, verwertbare Daten der unverspannten WSe<sub>2</sub>-Probe auf SiN<sub>x</sub> zu erhalten, sodass der Einfluss des unterliegenden Substrates hier nicht genauer beleuchtet werden kann. Vergleicht man jedoch die Spektren für jeweils ein Substrat

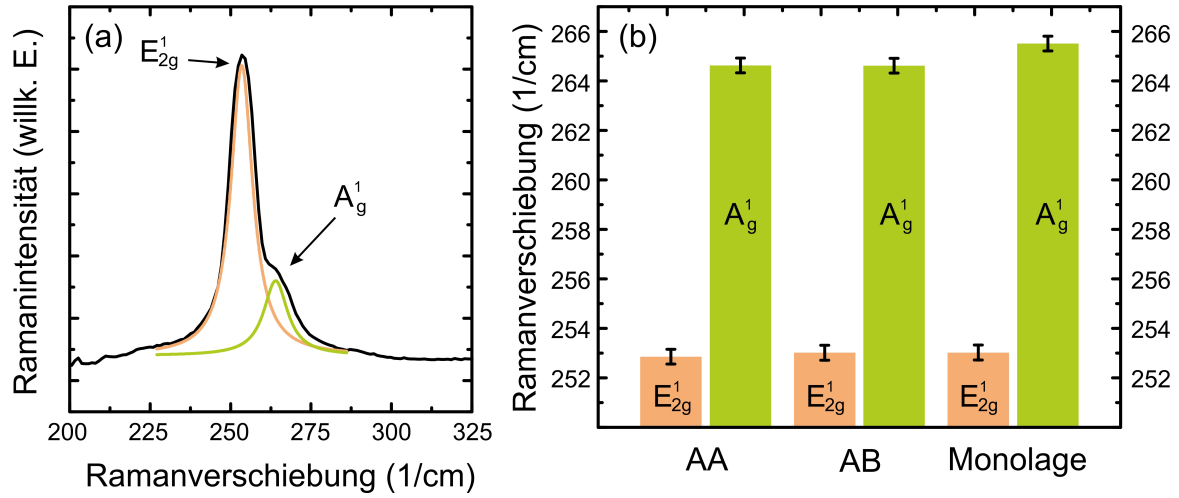


Probe	$E_A$ (eV)	$E_B$ (eV)	$E_C$ (eV)	$E_D$ (eV)	$\Delta(A - B)$ (meV)
WSe <sub>2</sub> - SiO <sub>2</sub> (Monolage)	1,669	2,131	2,553	-	462
WSe <sub>2</sub> - SiO <sub>2</sub> (AA-Stapelfolge)	1,632	2,121	2,555	-	489
WSe <sub>2</sub> - SiO <sub>2</sub> (AB-Stapelfolge)	1,632	2,123	2,444	-	491
WSe <sub>2</sub> - MgF <sub>2</sub> (Monolage)	1,721	2,178	2,364	2,773	457
WSe <sub>2</sub> - MgF <sub>2</sub> (AA-Stapelfolge)	1,686	2,138	2,354	2,765	452
WSe <sub>2</sub> - MgF <sub>2</sub> (AB-Stapelfolge)	1,667	2,117	2,356	2,609	450

**Tabelle 4.6:** Ermittelte Werte für die energetische Lage der Exzitonen in WSe<sub>2</sub> für Monolagen und AA- und AB-Stapelfolgen. Die generelle Rotverschiebung der Resonanzen der WSe<sub>2</sub>-Probe auf SiO<sub>2</sub> ist auf die, aus dem Wachstumsprozess resultierende, Verspannung zurückzuführen.

untereinander, so lässt sich ebenfalls ein Trend erkennen. Die Resonanzen der AB-Stapelfolge liegen stets rot verschoben gegen die der AA-Stapelfolge, was einen ersten Hinweis darauf liefert, dass die AB-Stapelfolge mehr eine echte Bilage ist als die AA-Stapelfolge, welche in ihren Eigenschaften noch stärker der Monolage gleicht.

Auch unter Zuhilfenahme der Ableitung des gemessenen Reflexionskontrastspektrums war es nicht möglich, die energetische Lage der angeregten Zustände 2s, 3s, usw. der Exzitonen zu bestimmen, wie dies in [45] für WS<sub>2</sub> möglich war. Die Resonanzen sind dafür energetisch zu breit. Die Ursache dafür liegt höchstwahrscheinlich in der Wachstumsmethode (CVD) begründet (vgl. Tabelle 4.1). Mithilfe der angeregten Zustände ist es möglich die Exzitonenbindungsenergie zu bestimmen. Da diese bei TMDs jedoch stark vom üblichen wasserstoffartigen Verhalten abweicht, sind die Resonanzen bis zu 4s nötig, um ein wasserstoffartiges Modell anzufitten und daraus die Bindungsenergie zu extrahieren, wie in [45] gezeigt werden konnte. Die starke Abweichung, vor allem der ersten beiden angeregten Zustände des Exzitons, vom idealen Wasserstoffatom konnten auf eine von der Hauptquantenzahl  $n$  abhängige dielektrische Konstante zurückgeführt werden. Andere Theorien sagen vorher, dass es sich bei Exzitonen in TMDs nicht um s-artige Übergänge sondern vielmehr um p-artige handelt [358], wodurch sich ebenfalls die Abweichungen vom Wasserstoffatom erklären lassen. Die Auswertung in dieser Arbeit beschränkt sich auf die Bestimmung der Resonanzenergien der Exzitonengrundzustände. In Tabelle 4.6 sind die ermittelten Werte aufgelistet. Die Werte für die unverspannte Monolage stimmen dabei mit theoretischen Vorhersagen überein (außer  $E_D$ ) [358]. Auch die Aufspaltung zwischen dem A- und dem B-Exziton ( $\Delta(A - B)$ ) ist vergleichbar mit theoretischen Vorhersagen [113]. Im Rahmen der Fehler unterscheidet sich dieser Abstand nicht zwischen den verschiedenen Stapelfolgen. Betrachtet man die energetische Lage der C-Exzitonresonanz der Probe auf SiO<sub>2</sub> und

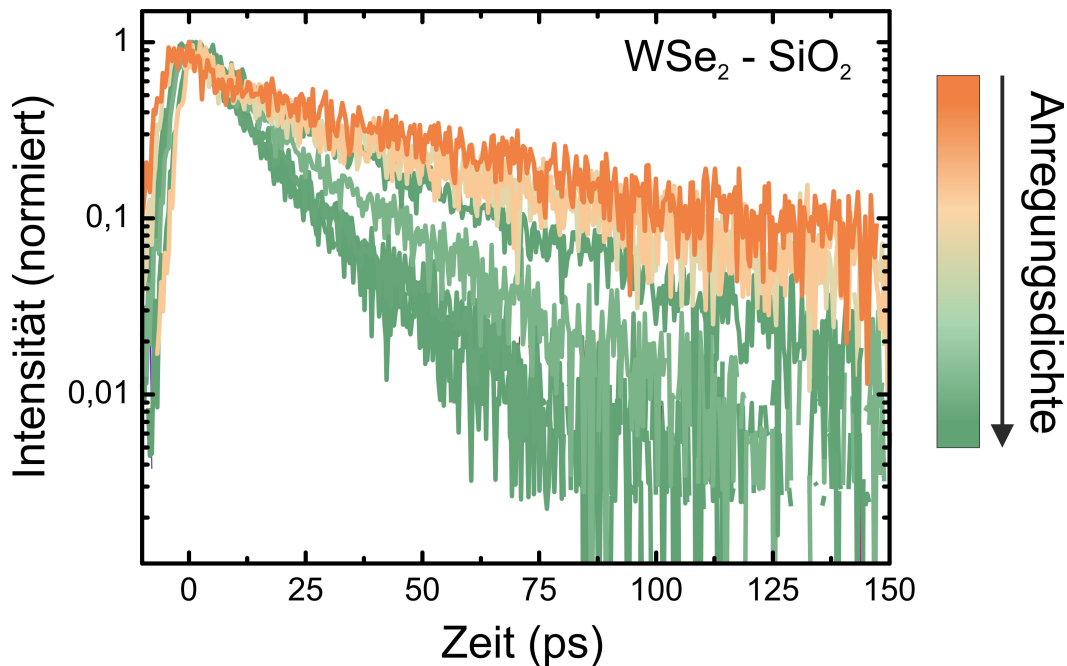


**Abbildung 4.18:** (a) Exemplarisches Ramanspektrum einer Monolage WSe<sub>2</sub> auf SiO<sub>2</sub>-Substrat. Die beiden  $A_g^1$ - und  $E_{2g}^1$ -Moden wurden mittels Lorentzfunktionen angefitet. (b) Ermittelte Ramanverschiebung der beiden  $A_g^1$ - und  $E_{2g}^1$ -Moden für Monolage, AA- und AB-Stapelungen auf SiO<sub>2</sub>-Substrat. Die Werte sind jeweils über drei Probenstellen gemittelt. Der Fehlerbalken entspricht der Standardabweichung.

die der D-Exzitonresonanz der WSe<sub>2</sub>-Proben auf MgF<sub>2</sub>, so erkennt man hier einen deutlichen Unterschied zwischen Monolage und AA-Stapelfolge auf der einen und der AB-Stapelfolge auf der anderen Seite. Interessanterweise ähneln sich beim Betrachten der A-Exzitonresonanz beide Stapelfolgen (AA und AB), unterscheiden sich aber deutlich von der Monolage. Daran sieht man gut, dass die AA-Stapelfolge sowohl Bilagencharakter als auch Monolagencharakter besitzt.

### Ramanmessungen

Um einen eventuellen Einfluss der Stapelfolge auf die Schwingungsmoden der Lagen zu untersuchen, wurden Ramanmessungen an sowohl Monolagen, als auch an AA- und AB-Stapelfolgen durchgeführt. In Abbildung 4.18 (a) ist ein exemplarisches Ramanspektrum einer Monolage WSe<sub>2</sub> auf SiO<sub>2</sub>-Substrat gezeigt. Die beiden  $A_g^1$ - und  $E_{2g}^1$ -Moden wurden mittels Lorentzfunktionen zur besseren Sichtbarkeit angefitet. In Abbildung 4.18 (b) ist die Auswertung der energetischen Lage der beiden Hauptmoden  $A_g^1$  und  $E_{2g}^1$  von jeweils 6 aufgenommenen Spektren für die Monolagen und jeden Stapeltyp gezeigt. Es lässt sich kein signifikanter Unterschied in der Lage der  $E_{2g}^1$ -Mode zwischen sowohl der Monolage als auch den AA- und AB-Stapelfolgen feststellen. Beim Betrachten der  $A_g^1$ -Mode lässt sich lediglich die Monolage von den Bilagen unterscheiden. Die AA- und AB-Bilagen weisen im Rahmen der Fehler identische Schwingungsspektren auf. Hier lässt sich kein Unterschied zwischen den beiden Stapelfolgen feststellen. Mit-

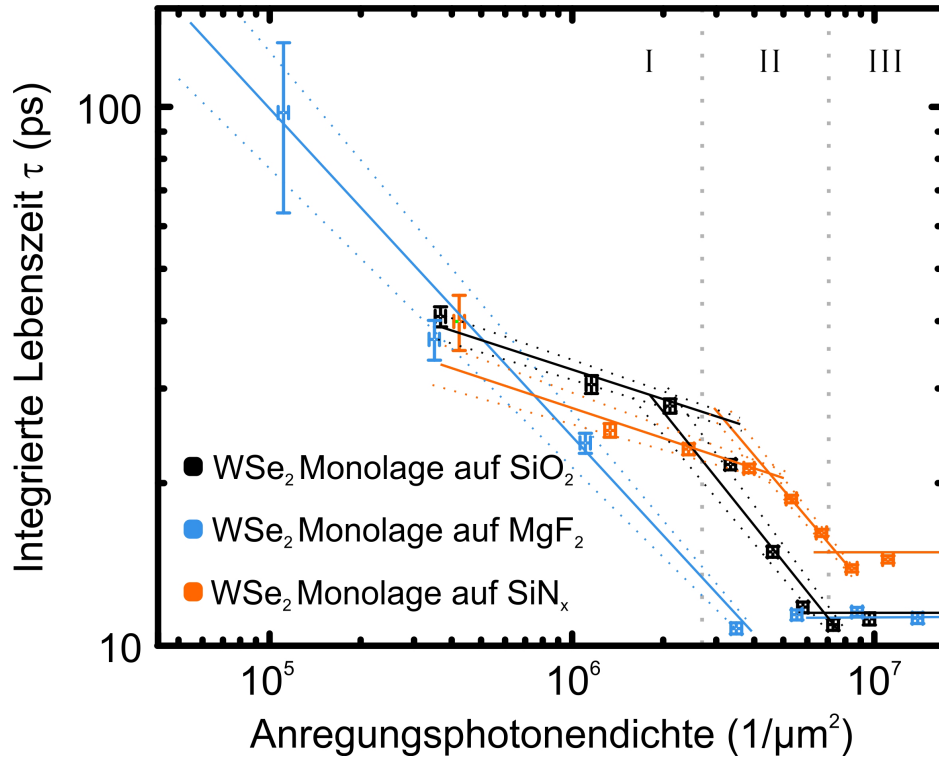


**Abbildung 4.19:** Integrierte Transienten für eine Monolage WSe<sub>2</sub> auf SiO<sub>2</sub> für verschiedene Anregungsleistungen. Die Anregungsleistung wurde um 1,5 Größenordnungen variiert. Alle Transienten wurden auf ihr Maximum bei der Zeitnull normiert. Man erkennt deutlich das schnellere Abklingen der Photolumineszenz mit steigender Anregungsleistung.

hilfe von Resonanz-Ramanspektroskopie ließen sich in MoS<sub>2</sub> Unterschiede zwischen AA- und AB-Stapelfolgen feststellen [297]. In MoSe<sub>2</sub> wurden zudem starke Unterschiede in den Schwingungsmoden bei sehr niedrigen Frequenzen ( $< 50 \text{ cm}^{-1}$ ) gemessen [351]. Leider standen weder Resonanz-Ramanspektroskopie zur Verfügung noch war es möglich Ramanverschiebungen im zweistelligen Wellenzahlbereich zu messen, sodass diese Beobachtungen hier nicht gemacht werden konnten und die Schwingungsspektren sich nicht unterschieden.

### Zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen

Zur Ermittlung des zeitlichen Abklingverhaltens der Photolumineszenz wurde diese für jeweils zwei Monolagenflocken und zwei AA- bzw AB-Stapelfolgen in Abhängigkeit der Anregungsleistung vermessen. In Abbildung 4.19 ist eine solche Leistungsserie exemplarisch für eine WSe<sub>2</sub>-Monolage auf SiO<sub>2</sub> gezeigt. Die einzelnen Transienten wurden dabei durch Integration über den vollen Spektralbereich der Emission ermittelt. Alle Transienten wurden auf ihr Maximum bei der Zeitnull normiert. Mit zunehmender Anregungsleistung sieht man deutlich das schnellere Abklingen der Lumineszenz. Die einzelnen Transienten wurden monoexponentiell angefitet und so für jede Transiente



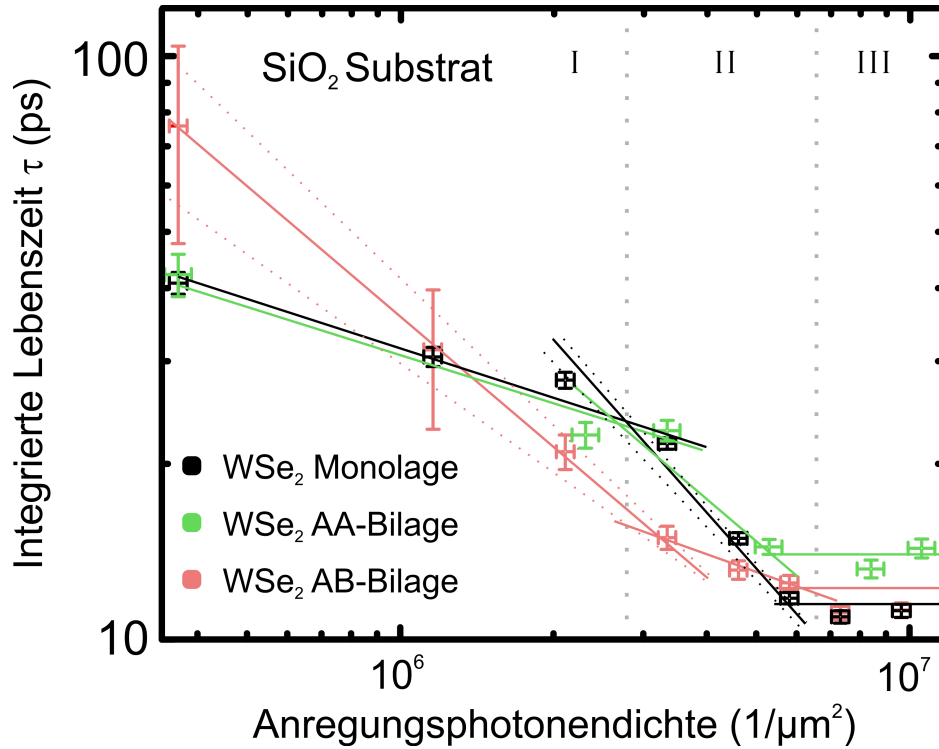
**Abbildung 4.20:** Doppelt logarithmische Auftragung der ermittelten Zerfallszeit  $\tau$  über der Anregungsleistung für Monolagen WSe<sub>2</sub> auf den drei Substraten SiO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub> und SiN<sub>x</sub>. Die Zeiten wurden durch ein monoexponentielles Anfitzen der Transienten ermittelt. Die Zeiten wurden über jeweils zwei Monolagenflocken gemittelt. Es lassen sich drei Bereiche erkennen, welche jeweils durch ein Potenzgesetz beschrieben werden können.

eine Zerfallszeit  $\tau$  ermittelt. Die resultierenden Zerfallszeiten sind in Abbildung 4.20 in einer doppelt logarithmischen Darstellung gegen die einfallende Photonendichte aufgetragen. Gezeigt sind die Zerfallszeiten für WSe<sub>2</sub>-Monolagen auf allen drei untersuchten Substraten (SiO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub> und SiN<sub>x</sub>). Es lassen sich drei Bereiche erkennen, in denen die Zerfallszeit jeweils einem Potenzgesetz folgt. Die erste Region (I) entspricht dabei niedrigen Anregungsleistungen, bei denen die lineare Exzitonendynamik das Zeitverhalten dominiert. Diese Region ist vergleichbar mit dem von Chernikov et al. [178] beschriebenen Regime der niedrigen Anregung. Mit steigender Anregungsleistung (Region II) kommen immer mehr Vielteilcheneffekte und Wechselwirkungen zum Tragen. Dies sind zum Beispiel nichtlineare Prozesse wie Exziton-Exziton Annihilation [333, 359], Ladungsträgerabschirmung [360, 361] oder Bandkantenrenormalisierung [178, 362]. Wie später noch deutlicher wird, handelt es sich bei der anfänglichen Dynamik nicht mehr um die Emission von Exzitonen, sondern vielmehr um die strahlende Rekombination eines heißen Elektron-Loch-Plasmas (EHP, von engl. „electron-hole plasma“) [178, 363].

In der letzten Region (III) nimmt die integrierte Lebenszeit  $\tau$  einen von der Anregungsdichte unabhängigen konstanten Wert an [178]. Der Übergang zwischen den Regionen II und III ist dabei von der Anregungsdichte her vergleichbar mit dem Übergang, der bei zeitintegrierten Photolumineszenzmessungen gefunden wurde. Da sowohl die Lebenszeit als auch die Intensität der Lumineszenz sich nicht mehr verändern, scheint es so als würde die Absorption in den WSe<sub>2</sub>-Lagen sättigen. Deshalb kommt es zu keiner weiteren Änderung mit steigender Anregungsleistung. Interessanterweise ist der Übergang zwischen Region II und III und das damit einsetzende Sättigungsverhalten vergleichbar mit der in WS<sub>2</sub> beobachteten Grenze für eine Besetzungsinversion [178]. Vergleicht man diese Beobachtungen mit anderen Studien bei sehr hohen Anregungsdichten an sowohl 2D-Materialien [178] als auch an anderen III-V- und II-VI-Halbleitern [364–368], so ist Region I in der Tat dominiert von der reinen Exzitonendynamik, während in Region II die anfängliche Dynamik vom Abkühlen des heißen elektronischen Systems dominiert wird [178, 332]. Beim Vergleich der drei Substrate fällt auf, dass der WSe<sub>2</sub>-Monolage auf MgF<sub>2</sub> eine Region zu fehlen scheint. Die beobachtete Änderung mit der Anregungsleistung bei kleinen Dichten (Region I) sieht hier bereits aus wie die Änderung der anderen Proben in Region II. Dieser Trend gilt außerdem für die AA- und AB-Stapelfolgen auf MgF<sub>2</sub> (hier nicht gezeigt). Die Ursache hierfür ist noch völlig unklar.

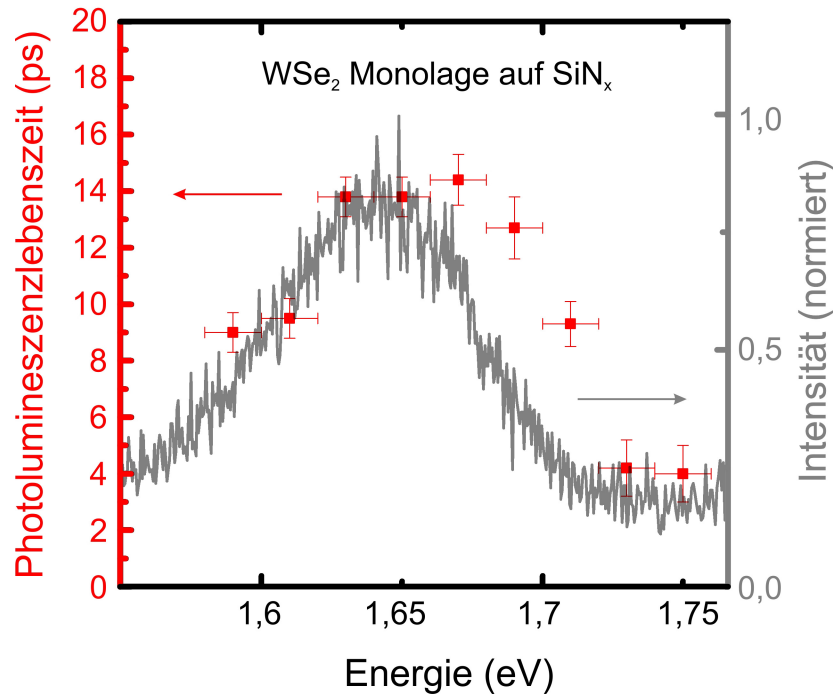
In Abbildung 4.21 sind die ermittelten Zerfallszeiten für verschiedene Stapelfolgen und Monolagen auf SiO<sub>2</sub>-Substrat gezeigt. Auch hier lassen sich wieder wie in Abbildung 4.20 die drei Regionen erkennen. Beim Vergleich der unterschiedlichen Bilagen-Stapelfolgen fällt jetzt auf, dass sich die AA-Stapelfolge mehr wie eine Monolage verhält, während die AB-Stapelfolge ein anderes Verhalten zeigt. Dies gilt ebenfalls für den Vergleich der AA- und AB-Stapelfolgen auf MgF<sub>2</sub>. Auf SiN<sub>x</sub> ließ sich, wie bereits früher erwähnt, keine Bilagenstelle ausfindig machen. Die Tatsache, dass sich die AA-Stapelfolgen mehr wie Monolagen verhalten, bestätigt die zuvor gemachten theoretischen Vorhersagen, dass diese Stapelfolge noch mehr ein direkter Halbleiter ist als die AB-Stapelfolge [356, 369]. In den von der Anregungsleistung abhängigen zeitaufgelösten Photolumineszenzspektren lässt sich somit ein klarer Unterschied zwischen der AA- und der AB-Stapelfolge ausmachen. Um das exakte Verhalten in Abhängigkeit der Anregungsleistung verstehen zu können sind weitere theoretische Betrachtungen notwendig, da die dahinterstehenden Prozesse zu komplex sind, um sie in einfachen Modellen zu beschreiben. Zudem konnte aufgrund der wenigen Messpunkte kein direkter Einfluss des Substrates auf die Lage der Grenzen zwischen den einzelnen Regionen (I-III) festgestellt werden.

Abschließend wurde der Lumineszenzzerfall der Monolagen noch in Abhängigkeit der Emissionsenergie analysiert. Die Transienten wurden nun nicht mehr spektral inte-



**Abbildung 4.21:** Doppelt logarithmische Auftragung der ermittelten Zerfallszeit  $\tau$  über der Anregungsleistung für Monolage, AA- und AB-Stapelfolgen WSe<sub>2</sub> auf SiO<sub>2</sub>. Die Zeiten wurden durch ein monoexponentielles Anfitzen der Transienten ermittelt. Die Zeiten wurden über jeweils zwei Flecken gemittelt. Es lassen sich drei Bereiche erkennen, welche jeweils durch ein Potenzgesetz beschrieben werden können. Die AA-Bilage verhält sich mehr wie eine Monolage, im Gegensatz zur AB-Bilage.

griert, sondern in schmalen Energiefenstern analysiert. Die Intensität der Bilagen war leider zu gering, um eine solche Analyse durchführen zu können. Wieder wurden die anfänglichen Zerfallszeiten monoexponentiell angefitzt und daraus eine Zerfallszeit extrahiert. In Abbildung 4.22 ist dies exemplarisch für die WSe<sub>2</sub>-Monolage auf SiN<sub>x</sub> gezeigt. Es ist sowohl das integrierte Spektrum kurz nach der Anregung (einige ps) gezeigt als auch die ermittelten Lebenszeiten in kleinen Energiefenstern. Man sieht deutlich, dass die Zerfallszeit stark von der energetischen Position auf der Emissionsbande abhängt. Die längste Lebenszeit ergibt sich für das Maximum der Lumineszenzbande, während sich sowohl für niederenergetischere als auch höherenergetischere Emission kürzere Zerfallszeiten ergeben. Dieses Verhalten der Zerfallszeit ist typisch für ein dichtes Elektron-Loch Plasma [364], welches die exzitonischen Zustände abschirmt. Die resultierende spektrale Verschmälerung der Bande mit der Zeit (hier nicht gezeigt) kommt durch das Abkühlen des Plasmas und langwellige optische Phononen, ähnlich den Beobachtungen in Galliumnitrid (GaN) [364, 365], zustande. Dieses Verhalten ist



**Abbildung 4.22:** Abhängigkeit der Photolumineszenzlebenszeit von der energetischen Position auf der Emissionsbande für eine Monolage WSe<sub>2</sub> auf SiN<sub>x</sub>. Die Anregungsphotonendichte betrug  $5 \cdot 10^6 \mu\text{m}^{-2}$ . Die Lebenszeiten folgen einem Verlauf, welcher typisch ist für die Emission eines Elektron-Loch Plasmas. Zusätzlich ist das Emissionsspektrum kurz nach der Anregung (wenige ps) gezeigt.

im Einklang mit transienten Absorptionsmessungen an WS<sub>2</sub>, durchgeführt von Chernikov et al. [178]. Das lineare Gleichgewichtsregime ist innerhalb weniger 10 ps erreicht, was sich mit früheren Beobachtungen deckt [178]. Für die Monolagen auf MgF<sub>2</sub> und SiO<sub>2</sub> wurde ein ähnliches Verhalten gefunden.



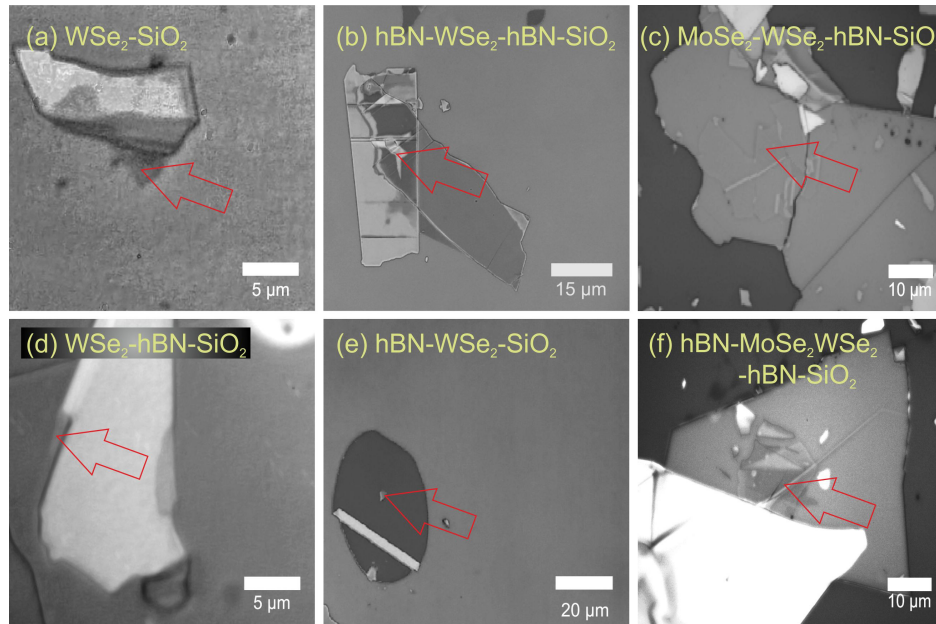


## 5 Einfluss von hBN Einkapselung auf optische Eigenschaften von WSe<sub>2</sub>-Monolagen und Heterostrukturen

Nachdem im vorangegangenen Kapitel der Fokus auf dem Einfluss eines unterliegenden Substrates auf die optischen Eigenschaften von WSe<sub>2</sub>-Monolagen und Bilagen lag, widmet sich dieses Kapitel dem Einfluss von hexagonalem Bornitrid (hBN) auf die optischen Eigenschaften von WSe<sub>2</sub>. Speziell soll dabei die Position von hBN variiert werden, hBN also nicht nur wie zuvor als unterliegendes Substrat verwendet werden. Um nicht zu viele Einflussfaktoren zu variieren, kommt als Ausgangssubstrat lediglich SiO<sub>2</sub> zum Einsatz. Neben WSe<sub>2</sub>-Monolagen mit variierender Position der hBN-Schichten, werden noch zwei Heterostrukturen aus WSe<sub>2</sub> und MoSe<sub>2</sub> mit hBN-Einkapselung untersucht. Mithilfe der Photolumineszenzspektroskopie, Ramanspektroskopie und zeitaufgelöster Photolumineszenzspektroskopie soll der Einfluss der hBN-Schichten untersucht werden. Teile dieses Auswertungskapitels sind in [312, 313] veröffentlicht worden.

### 5.1 Vermessene Proben

Zur Bestimmung des Einflusses von hBN auf die optischen Eigenschaften von WSe<sub>2</sub>-Monolagen kommt ein Probenstempel bestehend aus sechs Proben zum Einsatz. Vier Proben bestehen dabei aus einer exfolierten WSe<sub>2</sub>-Monolage mit einer hBN-Schicht einmal unter der Monolage, einmal über der Monolage, eine komplett eingekapselte WSe<sub>2</sub>-Monolage und zum Vergleich eine reine WSe<sub>2</sub>-Monolage. Des Weiteren werden zwei Heterostrukturen aus WSe<sub>2</sub> und MoSe<sub>2</sub> untersucht. Beide sind ebenfalls auf SiO<sub>2</sub>-Substrat exfoliert und in einem Fall mit hBN bedeckt und im zweiten Fall in hBN eingekapselt. In Abbildung 5.1 sind Mikroskopbilder des zweiten Probenstempels gezeigt. Die Größe der Monolagenregion beträgt ungefähr 5  $\mu\text{m}$  bis 25  $\mu\text{m}$ . Aufgrund der schlechten Kontrastverhältnisse im Lichtmikroskop sind die Monolagenbereiche nur sehr schwer zu erkennen. Zur leichteren Sichtbarkeit sind die Monolagenbereiche mit roten Pfeilen markiert.



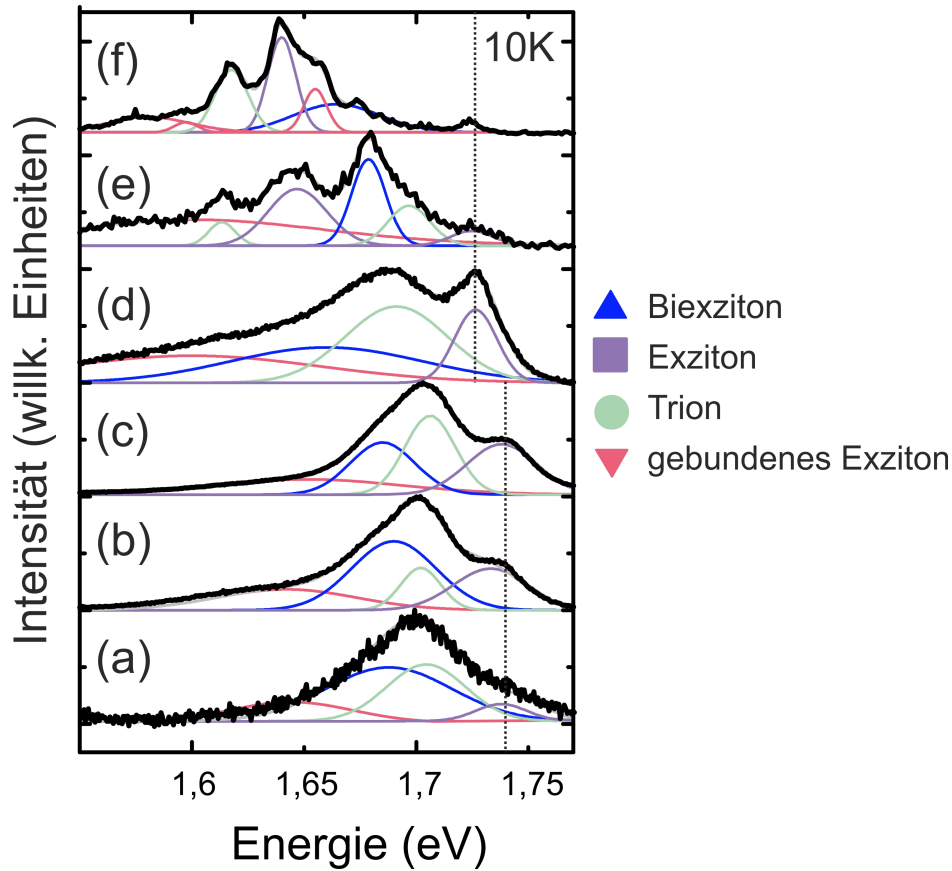
**Abbildung 5.1:** Mikroskopbilder der Proben zur Messung der Abhängigkeit einer Einkapselung mit hBN. (a) WSe<sub>2</sub> auf SiO<sub>2</sub>, (b) WSe<sub>2</sub> zwischen hBN auf SiO<sub>2</sub>, (c) WSe<sub>2</sub> unter hBN auf SiO<sub>2</sub>, (d) WSe<sub>2</sub> auf hBN auf SiO<sub>2</sub>, (e) WSe<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> Heterostruktur auf hBN auf SiO<sub>2</sub>, (f) WSe<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub> Heterostruktur zwischen hBN auf SiO<sub>2</sub>. Die Monolagenbereiche sind durch Pfeile gekennzeichnet.

## 5.2 Einfluss der Position von hBN

### 5.2.1 Photolumineszenzspektren

Dieser Teil der Auswertung befasst sich mit dem Einfluss der Position einer hBN-Zwischenschicht. Zusätzlich wurden noch zwei Heterostrukturen aus WSe<sub>2</sub> und MoSe<sub>2</sub> untersucht. Eine dieser Heterostrukturen wurde zusätzlich in hBN-Schichten eingekapselt, während die andere lediglich eine hBN-Zwischenschicht zwischen SiO<sub>2</sub>-Substrat und Heterostruktur enthielt.

In Abbildung 5.2 sind die gemessenen Photolumineszenzspektren aller Proben, gemessen bei tiefen Temperaturen (10 K), dargestellt. Zur einfacheren Zuordnung der erkennbaren Resonanzen in den Spektren, wurden diese mithilfe mehrerer Gaußkurven angefitet. Dabei wurde je eine Gaußkurve für das Exziton, das Trion, das (erst bei tiefen Temperaturen überhaupt erkennbare) Biexziton und eine weitere Gaußkurve für das breite, defekt-gebundene Exziton verwendet. Bei den beiden WSe<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub>-Heterostrukturen kamen drei weitere Fits für das Exziton, Trion und das an Defekte gebundene Exziton des MoSe<sub>2</sub> zum Einsatz. Die gezeigten Spektren wurden alle bei einer Anregungsdichte von 3400 W/cm<sup>2</sup> aufgenommen. Der verwendete Anregungslaser war dabei ein frequenzverdoppelter (450 nm) Ti:Sa-Laser, da dieser eine genügend



**Abbildung 5.2:** Photolumineszenzspektren der vermessenen Proben zur Überprüfung des Einflusses der hBN-Position aufgenommen bei tiefen Temperaturen (10 K). (a)  $\text{WSe}_2\text{-SiO}_2$ , (b)  $\text{WSe}_2\text{-hBN-SiO}_2$ , (c)  $\text{hBN-WSe}_2\text{-SiO}_2$ , (d)  $\text{hBN-WSe}_2\text{-hBN-SiO}_2$ , (e)  $\text{MoSe}_2\text{-WSe}_2\text{-hBN-SiO}_2$ , (f)  $\text{hBN-WSe}_2\text{-MoSe}_2\text{-hBN-SiO}_2$ . Gezeigt sind die Spektren bei einer Anregungsdichte von  $3400 \text{ W/cm}^2$ . Die einzelnen exzitonen Übergänge wurden mit Gaußkurven angefitet. Zur Verdeutlichung der Änderung der Lage des Exzitons sind zwei gestrichelte Linien eingezeichnet worden.

hohe Feldstärke pro Anregungspuls besitzt, um Biexzitonen zu erzeugen. Wirft man einen Blick auf die energetische Lage der exzitonen Emissionen des  $\text{WSe}_2$ , so erkennt man, dass bei den Proben, welche nicht vollständig von Materialien mit höherer Dielektrizitätskonstante (hBN bzw.  $\text{MoSe}_2$ ) eingekapselt sind, kein Unterschied zu erkennen ist. Das Exziton liegt in dem Fall bei  $1,738 \text{ eV}$ , das Trion bei  $1,704 \text{ eV}$  und das Biexziton bei  $1,687 \text{ eV}$ . Die lokalisierte Emission des Defekt-gebundenen Exzitons liegt niederenergetisch bei etwa  $1,616 \text{ eV}$ . Diese Werte sind deckungsgleich mit zuerst berichteten Messungen von Biexzitonen an  $\text{WSe}_2$  [188]. Vergleicht man diese Emissionsenergien mit denen der hBN/ $\text{WSe}_2$ /hBN-Probe auf  $\text{SiO}_2$  und den beiden Heterostrukturen aus  $\text{WSe}_2$  und  $\text{MoSe}_2$  auf  $\text{SiO}_2$ , so lässt sich eine systematische Rotverschiebung der Emission von ungefähr  $10 \text{ meV}$  feststellen. Die ermittelten Emissionenergien liegen in

Probe	$E_x$ (10 K) (eV)	$\Gamma$ (meV)	$X^*/X$ (10 K) (%)
WSe <sub>2</sub> - SiO <sub>2</sub>	1,747	47	190
WSe <sub>2</sub> - hBN - SiO <sub>2</sub>	1,738	40	97
hBN - WSe <sub>2</sub> - SiO <sub>2</sub>	1,738	36	157
hBN - WSe <sub>2</sub> - hBN - SiO <sub>2</sub>	1,730	22	75
hBN - WSe <sub>2</sub> - MoSe <sub>2</sub> - hBN - SiO <sub>2</sub>	1,724	12	47
MoSe <sub>2</sub> - WSe <sub>2</sub> - hBN - SiO <sub>2</sub>	1,725	16	46

**Tabelle 5.1:** Übersicht über die ermittelten Werte für die Exzitonenenergie ( $E_x$ ), die Halbwertsbreite der Emission ( $\Gamma$ ) und das Trion/Exziton-Verhältnis bei einer mittleren Anregungsdichte von 3400 W/cm<sup>2</sup>.

dem Fall bei 1,725 eV (Exziton), 1,680 eV (Trion) und 1,670 eV (Biexziton). Hierbei wird der spürbare Einfluss der dielektrischen Umgebung deutlich, da das WSe<sub>2</sub> in allen drei Fällen vollständig von Materialien mit einer höheren Dielektrizitätskonstante, verglichen zum blanken Substrat (SiO<sub>2</sub>) oder natürlich zu Luft/Vakuum, umgeben ist. Beim Betrachten der Halbwertsbreiten der Emissionen ( $\Gamma$ ) fällt ebenfalls ein Trend ins Auge. Die WSe<sub>2</sub>-Probe auf blankem SiO<sub>2</sub> weist die größte Halbwertsbreite auf (47 meV). Sobald eine Seite des WSe<sub>2</sub> mit hBN bedeckt ist, kommt es zu einer leichten Verschmälerung der Emissionslinie (36 meV - 40 meV). Ist das WSe<sub>2</sub> nun von beiden Seiten komplett mit Materialien einer höheren Dielektrizitätskonstante umgeben (beide Heterostrukturen und die hBN/WSe<sub>2</sub>/hBN-Probe), so kommt es zu einer weiteren drastischen Verschmälerung der Emission ( $\approx$  20 meV). Diese Erkenntnis deckt sich mit früheren Beobachtungen der Linienbreite an MoS<sub>2</sub>-Monolagen von Ajayi [150] und Cadiz [144]. In beiden Studien wurde festgestellt, dass sich durch die Einkapselung mit hBN die Halbwertsbreite deutlich reduzieren lässt. hBN besitzt eine sehr glatte Oberfläche, sodass es in guten Kontakt mit der TMD-Lage treten kann [272]. Zur weiteren Verbesserung der Emissionslinie könnte zusätzlich das Substrat passiviert werden. Durch diese Maßnahme reduziert sich die Unordnung in den Monolagen und die durch das Substrat zugefügte Elektronendotierung wird kleiner. Zudem schützen die atomar glatten hBN-Schichten die Monolagenoberfläche vor Physisorption und Chemisorption von Molekülen aus der Umgebung [319]. Dies wird in den Messungen auch insofern bestätigt, als dass das Trion/Exziton-Verhältnis bei vollständiger Einkapselung mit hBN abnimmt, da hier offensichtlich weniger freie Ladungsträger aufgrund der Elektronendotierung für die Bildung von Exzitonen zur Verfügung stehen. Da WSe<sub>2</sub> meistens intrinsisch p-dotiert ist, eignen sich am besten n-dotierte Substrate, um maximale exzitonische Photolumineszenz zu erhalten [143]. In Tabelle 5.1 sind die ermittelten Werte für die energetische Exzitonenlage, Halbwertsbreite und das Exziton/Trion-Verhältnis

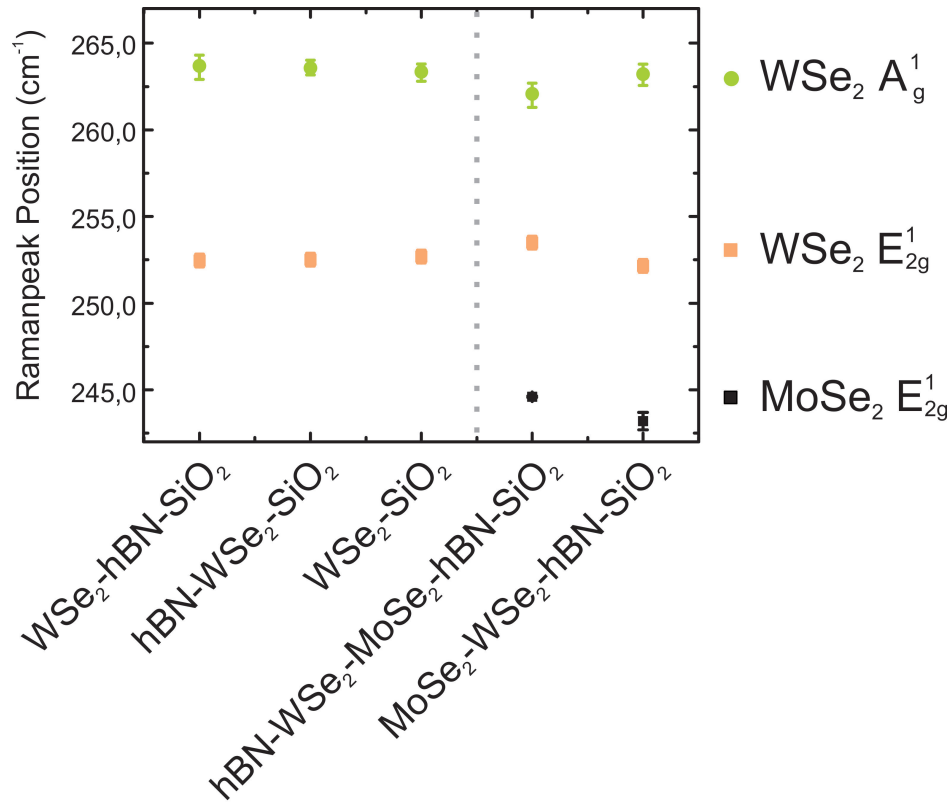
aufgelistet. Vergleicht man die exzitonischen Emissionen des MoSe<sub>2</sub> in den beiden Heterostrukturen, so lässt sich ein ähnlicher Trend beobachten. Das Exziton bei  $\approx 1,65$  eV ist im Falle der vollständigen Einkapselung rot verschoben verglichen mit der Probe, welche lediglich auf hBN liegt.

In der Heterostruktur aus WSe<sub>2</sub> und MoSe<sub>2</sub> kann es zusätzlich zur Emission der beiden Exzitonen von WSe<sub>2</sub> und MoSe<sub>2</sub> noch zur Ausbildung eines Interlayer-Exzitons kommen, mit dem Elektron in der MoSe<sub>2</sub>-schicht und dem Loch in der WSe<sub>2</sub>-Schicht [254]. Der strahlende Übergang dieses Interlayer-Exzitons liegt bei ungefähr 1,40 eV [255]. Dieser strahlende Übergang kann jedoch nicht in jeder Heterostruktur gesehen werden, da sowohl die Stärke der Emission als auch die Frage, ob es diesen strahlenden Übergang überhaupt gibt, von der kristallographischen Stapelstruktur und vom Drehwinkel zwischen den beiden Schichten abhängt. Kommt es nicht zum strahlenden Übergang, so rekombinieren Elektron und Loch über nichtstrahlende Kanäle [370, 371]. Lediglich für Winkelabweichungen von 5° oder weniger zwischen den Lagen wird strahlende Rekombination erwartet [255, 371, 372]. Die Winkel für die beiden vermessenen Heterostrukturen lassen sich nicht ohne weiteres bestimmen. Einen ersten Anhaltspunkt liefert die Bestimmung aus den Mikroskopbildern (vgl. Abbildung 5.1) und aus, während des Fabrikationsprozesses aufgenommenen, Bilder der einzelnen Lagen. Orientiert man sich an den größten Bruchkanten, so verlaufen diese meist entlang dominanter Kristallachsen. Die ermittelten Werte belaufen sich auf 20° und 40°. Beide Heterostrukturen liegen also weit entfernt von perfekter kristallographischer Übereinstimmung und damit von der Ausbildung eines starken strahlenden Übergangs zwischen beiden Lagen. Tatsächlich konnte in einer Heterostruktur (hBN/WSe<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub>/hBN/SiO<sub>2</sub>) bei sehr langer Messung ein sehr schwaches Signal (vier Größenordnungen kleiner als das Signal des freien Exzitons) beobachtet werden.

### 5.2.2 Ramanmessungen

Um den Einfluss der hBN-Einkapselung auf die Schwingungsmoden der WSe<sub>2</sub>- und MoSe<sub>2</sub>-Monolagen zu untersuchen, wurden Ramanmessungen durchgeführt. In Abbildung 5.3 sind die ermittelten energetischen Lagen der beiden wichtigsten Ramanmoden  $A_g^1$ - und  $E_{2g}^1$  des WSe<sub>2</sub> gezeigt. Diese wurden wie in Kapitel 4.1.3 durch Anfitten der gemessenen Ramanspektren mittels Gaußkurven ermittelt. Zusätzlich wurde noch die  $E_{2g}^1$ -Mode des MoSe<sub>2</sub> in den beiden Heterostrukturen analysiert. Hierbei sei angemerkt, dass für die vollständig in hBN eingekapselte WSe<sub>2</sub>-Probe leider keine Ramanspektren aufgenommen werden konnten, da diese nach den Messungen der Photolumineszenz aufgrund zu starken Laserbeschusses stark degradiert war.

Die ermittelten Lagen der Schwingungsmoden stimmen mit den üblichen Werten für diese beiden Materialien überein [134, 135, 373]. Beim Betrachten der Differenz zwi-

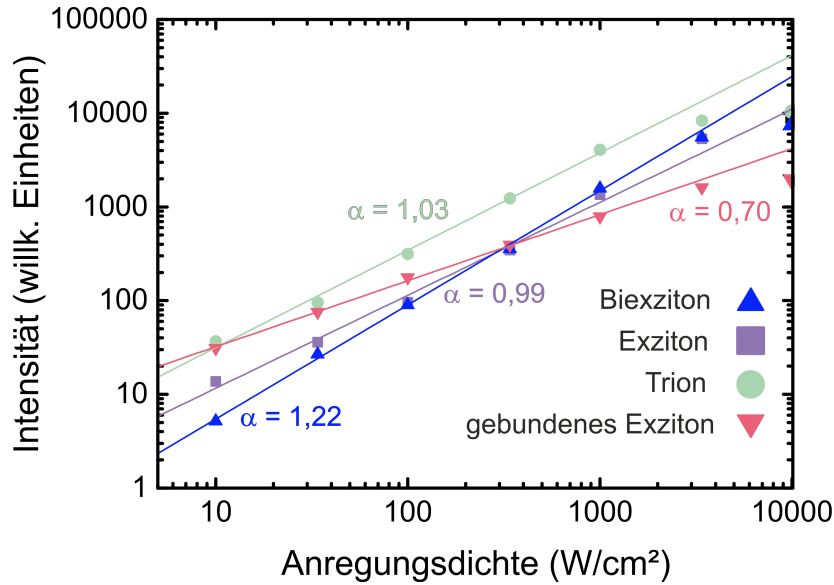


**Abbildung 5.3:** Ermittelte Lage der wichtigsten  $A_g^1$ - und  $E_{2g}^1$ -Ramanlinien von WSe<sub>2</sub> und MoSe<sub>2</sub> zur Überprüfung des Einflusses der hBN-Position. Die energetische Lage wurde mithilfe von Gaußfits ermittelt. Es lässt sich kein signifikanter Einfluss oder eine Tendenz im Zusammenhang mit der Position der hBN-Zwischenschicht in den Schwingungsmoden erkennen.

schen den  $A_g^1$ - und  $E_{2g}^1$ -Moden des WSe<sub>2</sub> lassen sich keine signifikanten Unterschiede erkennen und somit auch keine klare Tendenz im Zusammenhang mit der dielektrischen Umgebung der Materialien benennen.

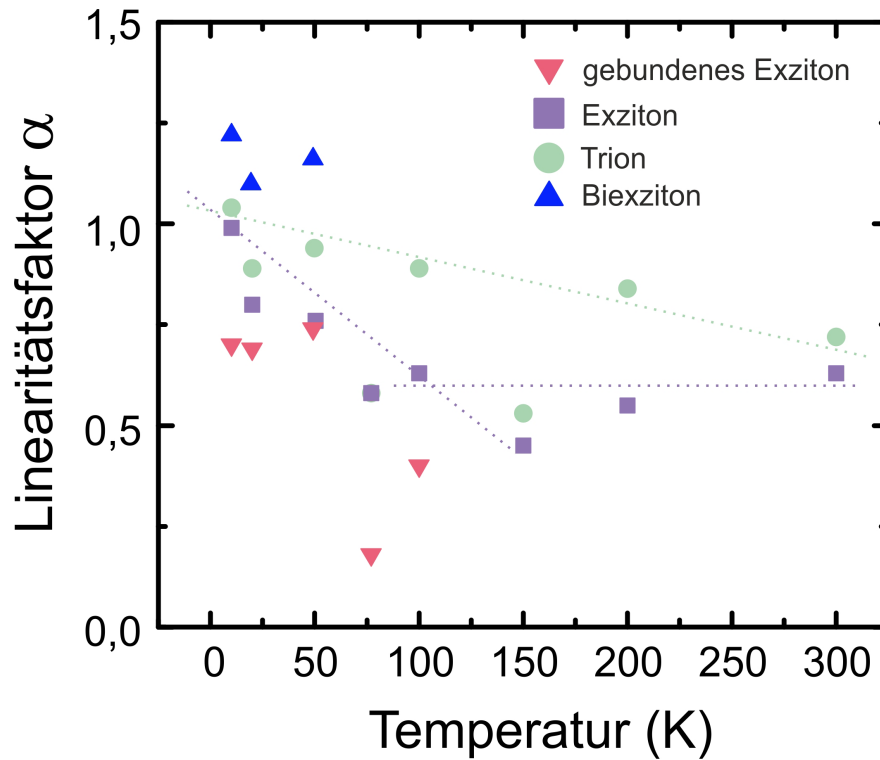
### 5.2.3 Temperaturabhängige Leistungsreihen

Um einen tieferen Einblick in die zugrundeliegenden Mechanismen der Emission der WSe<sub>2</sub>-Lagen und einen möglichen Einfluss der hBN-Position zu erhalten, wurden temperaturabhängige Anregungsleistungsreihen durchgeführt. Der Temperaturbereich erstreckt sich dabei angefangen von 10 K, über 20 K, 50 K, 77 K, 100 K, 150 K, 200 K bis hin zu Raumtemperatur (300 K). Die Anregungsleistung pro Temperaturschritt wurde dabei jeweils um bis zu vier Größenordnungen variiert (10 W/cm<sup>2</sup> - 10000 W/cm<sup>2</sup>). Bei höheren Temperaturen (ab 100 K) wurden die niedrigsten Leistungen nicht mehr aufgenommen, da hier die Intensität der Photolumineszenz bereits zu schwach zum Detektieren war. Für jeden Temperaturschritt wurden die gemessenen Spektren erneut



**Abbildung 5.4:** Bestimmung der  $\alpha$ -Werte für Exziton, Trion, Biexziton und gebundenes Exziton am Beispiel der hBN/WSe<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-Probe. Für die Ausgleichsgerade wurde lediglich der lineare Bereich bei niedrigen Anregungsdichten verwendet.

mit Gaußkurven angefitet. Es wurden dabei vier Gaußkurven für das freie Exziton, das Trion, das Biexziton und das gebundene Exziton verwendet. Ab 50 K wurden nur noch drei Gaußfits verwendet, da das Biexziton ab dieser Temperatur nicht mehr sichtbar war. Aus den Fits wurden die energetische Lage und die Intensität des jeweiligen Übergangs bestimmt. Durch Auftragen der Intensität jedes einzelnen Übergangs über der jeweiligen Anregungsdichte wurden nach Gleichung 4.1  $\alpha$ -Werte bestimmt. Dies ist exemplarisch in Abbildung 5.4 für die hBN/WSe<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> bei einer Temperatur von 10 K gezeigt. Durch das Legen einer Ausgleichsgerade wird aus deren Steigung der  $\alpha$ -Wert ermittelt. Hierbei sei angemerkt, dass bei sehr hohen Anregungsleistungen ein Abknicken in der doppelt logarithmischen Auftragung der Intensität gegen die Anregungsdichte zu erkennen ist. Für die Ermittlung des  $\alpha$ -Wertes wird hierbei nur der lineare Teil bei niedrigen Anregungsdichten verwendet. Auf das Sättigungsverhalten und dessen Ursachen wird hier nicht näher eingegangen. Dies wird ausführlicher in Kapitel 4.1.5 beschrieben. Bei einer Temperatur von 10 K lassen sich in allen vier untersuchten Proben (WSe<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>-hBN-SiO<sub>2</sub>, hBN-WSe<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> und hBN-WSe<sub>2</sub>-hBN-SiO<sub>2</sub>) freie Exzitonen und freie Trionen erkennen ( $\alpha = 1$ ). Zudem kommt es zu einer Emission des Biexzitons ( $\alpha \approx 1,22$ ) und einer Emission aus gebundenen Zuständen, welche eine Linearität kleiner 1 ( $\alpha \approx 0,70$ ) mit der Anregungsdichte aufweisen. Betrachtet man die Veränderung des  $\alpha$ -Wertes der einzelnen exzitonischen Banden in Abhängigkeit der Temperatur, so fällt auf, dass mit steigender Temperatur, angefangen

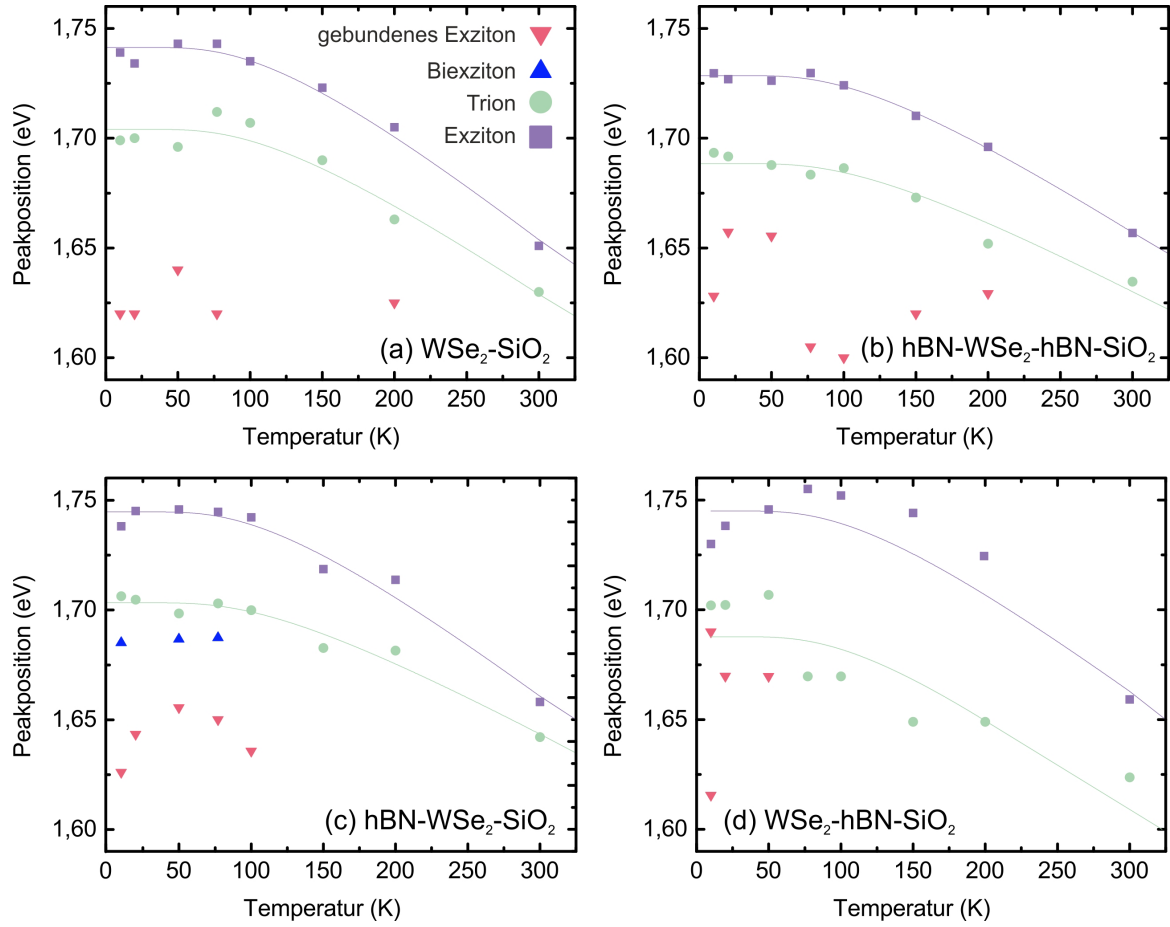


**Abbildung 5.5:** Abhängigkeit des Linearitätsfaktors  $\alpha$  von der Temperatur, gezeigt am Beispiel der hBN-WSe<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Probe. Die  $\alpha$ -Werte für das freie Exziton und das Trion fallen mit steigender Temperatur. Ab 100 K liegen gebundene Exzitonen vor. Die Trionen bleiben auch bei höheren Temperaturen noch mobil.

bei 10 K, der Linearitätsfaktor  $\alpha$  des Trions stetig abfällt, bis er bei Raumtemperatur etwa einen Wert von 0,6 bis 0,8 erreicht. Für das Exziton fällt der  $\alpha$ -Wert deutlich schneller mit steigender Temperatur ab. Bereits bei ca. 100 K erreicht er einen Wert von 0,6. Dies entspricht einer Emission aus lokalisierten Zuständen. Erhöht man die Temperatur weiter, so bleibt der Wert konstant bei 0,6 und ändert sich nicht mehr. Dies zeigt, dass es sich ab einer Temperatur von 100 K um lokalisierte Exzitonen handelt und von da an keine Emission des freien Exzitons mehr sichtbar ist. Dies deckt sich mit den in Abbildung 4.3 ermittelten  $\alpha$ -Werten für das andere Probenset bei Raumtemperatur ( $\approx 300$  K). Trionen hingegen scheinen länger, sprich auch noch bei höheren Temperaturen, mobil zu bleiben. In Abbildung 5.5 ist der Verlauf des  $\alpha$ -Wertes mit der Temperatur exemplarisch für die hBN/WSe<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-Probe gezeigt. Zur Verdeutlichung sind die Verläufe für Exziton und Trion mit gestrichelten Linien nachgezeichnet. Der Verlauf ließ sich derart in allen untersuchten Proben bestätigen.

Neben dem Linearitätsfaktor  $\alpha$  wurden zudem noch die energetischen Lagen der Exzitonen, Trionen, Biexzitonen und des gebundenen Exzitons in Abhängigkeit der Temperatur genauer analysiert. In Abbildung 5.6 sind die ermittelten Abhängigkeiten für alle vier Proben gezeigt. Mit steigender Temperatur ist eine Rotverschiebung der Banden





**Abbildung 5.6:** Abhängigkeit der Peakposition der verschiedenen exzitonischen Übergänge von der Temperatur für die vier untersuchten Proben. Die Verläufe für Exziton und Trion wurden mittels Gleichung 5.1 angefitet. (a)  $\text{WSe}_2\text{-SiO}_2$ , (b)  $\text{hBN-WSe}_2\text{-hBN-SiO}_2$ , (c)  $\text{hBN WSe}_2\text{-SiO}_2$ , (d)  $\text{WSe}_2\text{-hBN-SiO}_2$ . Die Legende in (a) gilt für alle Graphen. Anhand der Verläufe der Fitkurven lässt sich die unterschiedliche Kopplungsstärke an das phononische System erkennen.

zu beobachten. Bei Temperaturen größer 50 K verschwindet das Biexziton, da die thermische Energie dann zu groß wird und das Biexziton dissoziiert. Zur genaueren Analyse des temperaturabhängigen Verlaufs der Positionen für Exziton und Trion wurde der Verlauf mithilfe von Gleichung 5.1 angefitet:

$$E(T) = E_0(T = 0 \text{ K}) - S \langle \hbar\omega \rangle \left[ \coth \left( \frac{\langle \hbar\omega \rangle}{2k_B T} \right) - 1 \right] \quad (5.1)$$

Dabei handelt es sich um ein semiempirisches Modell von O'Donnel [374], analog zur Fitfunktion von Varshni [375], enthält allerdings mehr physikalische Aussagekraft verglichen dazu und wurde zuerst 2012 bei TMDs angewendet [376]. Das Modell setzt die

Probe	$E_{0,X}$ (0 K) (eV)	$S_X$	$\langle \hbar\omega \rangle$ (meV)	$E_{0,X^*}$ (0 K) (eV)	$S_{X^*}$
WSe <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	1,742	3,00	30,1	1,706	2,48
WSe <sub>2</sub> -hBN-SiO <sub>2</sub>	1,745	3,01	30,1	1,706	2,82
hBN-WSe <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	1,744	2,79	30,1	1,703	2,19
hBN-WSe <sub>2</sub> -hBN-SiO <sub>2</sub>	1,730	2,55	30,1	1,692	2,25

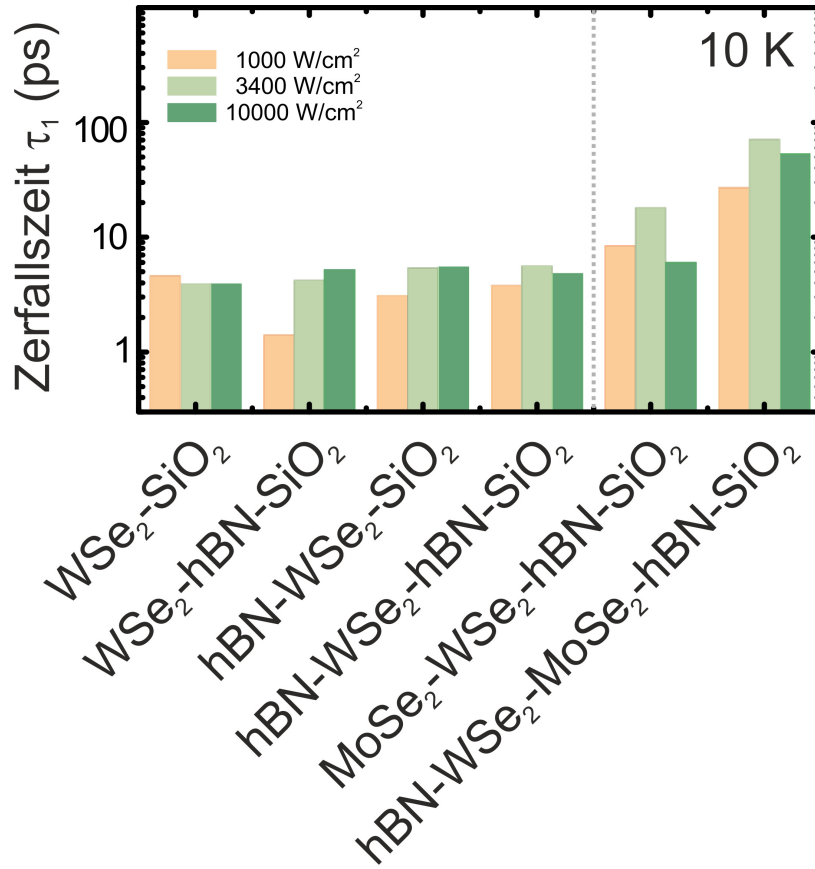
**Tabelle 5.2:** Übersicht über die ermittelten Werte für die Emissionsenergie bei 0 K und die Kopplung von Exziton und Trion an das phononische System. Die mittlere phononische Energie wurde fix auf 30,1 meV gesetzt, entsprechend den dominanten Ramanmoden.

Energie des exzitonischen Übergangs in Wechselwirkung mit dem Phononensystem. Die Stärke der Kopplung wird über eine Kopplungskonstante  $S$  beschrieben. Die Energie des Phononensystems fließt über eine gemittelte Phononenenergie  $\langle \hbar\omega \rangle$  ein. Der Wert hierfür wurde für alle Fits auf 30,1 meV fixiert, was genau der mittleren Energie der beiden oben erwähnten Ramanmoden ( $A_g^1$  &  $E_{2g}^1$ ) entspricht. Zudem fließt noch die Energie des Übergangs bei 0 K ( $E_0$ ) als Startwert mit ein.

Die aus den Fitkurven ermittelten Werte für den Startwert der Emission von Exziton und Trion bei einer Temperatur von 0 K und die ermittelten Kopplungskonstanten  $S$  sind in Tabelle 5.2 aufgelistet. Sowohl die Werte für die Emission bei 0 K als auch die Kopplungskonstanten sind vergleichbar mit denen in anderen Studien an TMDs ermittelten Werten [185, 204, 233, 377–379]. Anhand des Verlaufs der Fitkurven für Exziton und Trion erkennt man, dass das Exziton, verglichen zum Trion, stärker an das Phononensystem koppelt. Die ermittelten Kopplungskonstanten  $S_X$  für das Exziton sind stets größer als die des Trions  $S_{X^*}$ . Sobald das WSe<sub>2</sub> mit einer hBN-Schicht bedeckt wird, sinkt die Kopplung spürbar. Es lässt sich also sagen, dass das WSe<sub>2</sub>, sobald es vollständig von Material mit einer Dielektrizitätskonstante größer der von Luft/Vakuum umgeben ist, spürbar schwächer an das Phononensystem ankoppelt.

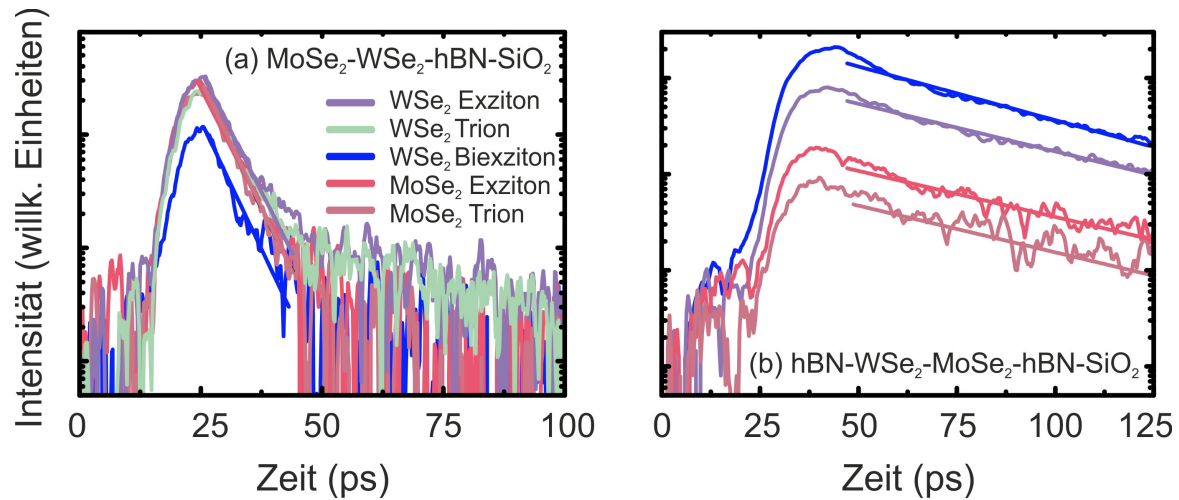
#### 5.2.4 Zeitaufgelöste Photolumineszenzmessungen

Für einen Vergleich der Zerfallszeiten von WSe<sub>2</sub> mit hBN an unterschiedlichen Positionen wurden die gemessenen Streakkamerabilder im Bereich von 1,55 eV bis 1,77 eV (700 nm - 800 nm) spektral integriert und so eine Transiente pro Probe ermittelt. Diese Transienten wurden auf kurzen Zeitskalen, in denen das elektronische System beginnt an das phononische System zu koppeln, monoexponentiell gefittet. Die daraus ermittelten Zerfallskonstanten  $\tau_1$  sind in Abbildung 5.7 für drei unterschiedliche Anregungsdichten aufgetragen. Vergleicht man die Proben untereinander, so fällt auf, dass diese sich recht ähnlich verhalten. Einzige Ausnahme ist die WSe<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub>-Heterostruktur,



**Abbildung 5.7:** Ermittelte Zerfallskonstanten  $\tau_1$  auf kurzen Zeitskalen für alle Proben bei einer Temperatur von 10 K. Mit zunehmender Anregungsleistung ist ein leichter Anstieg der Zerfallszeiten zu erkennen. Gezeigt sind Anregungsdichten von 1000 W/cm<sup>2</sup> bis 10000 W/cm<sup>2</sup>.

welche in hBN eingekapselt ist. Diese zeigt deutlich längere Abklingzeiten. Hierauf wird später noch genauer eingegangen. Mit steigender Anregungsleistung ändern sich die Zerfallszeiten nur sehr wenig, tendenziell werden diese etwas länger. Dieses Verhalten steht in Kontrast zum vorher beobachteten Effekt bei Raumtemperatur, bei dem die Photolumineszenz mit steigender Anregungsleistung immer schneller abgeklungen ist, da dort dichteabhängige Prozesse wie die Exziton-Exziton Annihilation zum Tragen kommen. Bei Raumtemperaturmessungen an Probenst 2 zeigt sich dieses Verhalten auch (hier nicht gezeigt). Das unterschiedliche Verhalten bei tiefen Temperaturen lässt sich allerdings leicht erklären, wenn man sich vor Augen führt, dass es sich bei der Transiente um eine spektral integrierte Abklingkurve handelt. Mit steigender Anregungsdichte verändert sich die spektrale Zusammensetzung der Gesamtemission. Je stärker angeregt wird, umso mehr fallen zum Beispiel Biexzitonen ins Gewicht, die sich erst bei hohen Anregungsdichten ausbilden und eine größere Zeitkonstante als zum Beispiel Exziton oder Trion aufweisen [188]. Die Erhöhung des Anteils der langsamer



**Abbildung 5.8:** Ermittelte Transienten der einzelnen strahlenden Übergänge für beide WSe<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub>-Heterostrukturen bei einer Temperatur von 10 K. Der Zerfall wurde monoexponentiell gefittet. Die Anregungsdichte betrug 10000 W/cm<sup>2</sup>. Die eingekapselte Heterostruktur mit einem Drehwinkel von 40° (b) zeigt deutlich längere Zerfallszeiten als die andere Heterostruktur mit einem Drehwinkel von 20° (a).

abstrahlenden Biexzitonen scheint die Verschnellerung durch erhöhte Exzitonendichte und damit einhergender Annihilation auszugleichen und teilweise sogar überzukompensieren.

Verglichen mit Raumtemperaturmessungen werden alle Zerfallszeiten bei tiefen Temperaturen schneller. Dies lässt sich nur durch das zusätzliche Vorhandensein eines Speiseprozesses aus tieferen Zuständen in die strahlenden Übergänge erklären. Dies könnten tiefe Defektzustände oder aber „dunkle“ exzitonische Übergänge sein, welche durch die zusätzliche thermische Energie bei Raumtemperatur aktiviert werden. Die integriert gemessene Emissionslebensdauer wird somit länger. Die schnellen gemessenen Zerfallszeiten scheinen unberührt zu sein vom Vorhandensein einer hBN-Schicht, unabhängig von deren Position.

Die in hBN eingekapselte WSe<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub>-Heterostruktur zeigt als einzige Probe eine deutlich längere Zerfallszeit (man beachte die logarithmische Skalierung in Abbildung 5.7) verglichen mit der anderen WSe<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub>-Heterostruktur oder den WSe<sub>2</sub>-Proben mit hBN-Schicht. Dies kann dadurch erklärt werden, dass es zu weniger strahlender Emission aus den vorhandenen Emissionskanälen kommt. Zur genaueren Betrachtung werden nun zusätzlich für die beiden WSe<sub>2</sub>/MoSe<sub>2</sub>-Heterostrukturen Transienten für die einzelnen Übergänge aus den Streakkamerabildern gezogen. Die resultierenden Transienten sind in Abbildung 5.8 gezeigt. Im Fall der MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>/hBN/SiO<sub>2</sub>-Probe erreicht die Photolumineszenz von WSe<sub>2</sub> 1,1 ps nach der von MoSe<sub>2</sub> ihr Maximum. Für die vollständig mit hBN eingekapselte Heterostruktur liegt der Unterschied

sogar bei 3,1 ps. Dies kann nicht durch eine unterschiedliche Exzitonenbildungsrate erklärt werden, da diese für TMDs in der Größenordnung von 20 fs liegt [380], was deutlich schneller ist als der hier beobachtete Zeitunterschied. Da jedoch das B-Exziton des MoSe<sub>2</sub> nahezu resonant zum A-Exziton des WSe<sub>2</sub> liegt, kann hier ein ultraschneller Energietransfer stattfinden, ähnlich wie er von Kozawa et al. beobachtet wurde [370]. Auch ein ultraschneller Transfer von Elektronen und Löchern ist als Erklärung denkbar [381]. Die gemessenen Zeiten passen zu denen ebenfalls an einer MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>-Heterostruktur gemessenen Transferzeiten, welche in der Größenordnung von 1 ps liegen [381]. Wie Zhu et al. [381] zeigen konnten, verlangsamt sich die Rekombination an den Grenzflächen mit zunehmendem Fehler des Überlapps beider Lagen im Impulsraum. Dies entspricht einer Drehung der beiden Einzellagen gegeneinander. Aufgrund der zwei unterschiedlichen Zeitdifferenzen zwischen den Maxima vom WSe<sub>2</sub> und MoSe<sub>2</sub> lässt sich auf eine Abhängigkeit vom Drehwinkel schließen, welche allerdings in [381] nicht gefunden wurde. Die Heterostruktur mit größerem Drehwinkel (40°) zeigt ein deutlich langsames Zeitverhalten als die Heterostruktur mit kleinerem Drehwinkel (20°). Hier könnte ein anderer Mechanismus zum Tragen kommen. Wenn man annimmt, dass die anfängliche Transferrate annähernd konstant bleibt, die Rekombination aber gehemmt ist, so kommt es zu einem Anhäufen von Ladungsträgern in den beiden Schichten und damit zur Ausbildung eines internen elektrischen Feldes, welches wiederum die elektronischen Niveaus gegeneinander verschieben kann. Dadurch ließe sich das beobachtete langsame Zerfallen der Lumineszenz erklären.



## 6 Magnetfeldabhängige Messungen an TMDs

In diesem Kapitel werden Messungen an TMDs in externen Magnetfeldern vorgestellt. Die verwendete Detektiermethode ist dabei die Photolumineszenz (für Versuchsaufbau siehe Kapitel 3.2). Hauptaugenmerk in diesem Kapitel liegt dabei auf dem Material  $\text{WS}_2$ , welches gewählt wurde, da es die stärkste Lumineszenz aller TMDs aufweist und somit am leichtesten zu detektieren ist. Zudem waren zum Zeitpunkt der Messung auch noch keine Ergebnisse von g-Faktoren der Trionen oder gebundenen exzitonischen Zuständen in der Literatur bekannt. Es kamen zwei verschiedene CVD-gewachsene  $\text{WS}_2$ -Proben zum Einsatz. Eine Probe wurde in der Arbeitsgruppe Hone an der Columbia University, New York, U.S.A auf Saphirsubstrat gewachsen. Bei der anderen Probe handelt es sich um eine kommerziell erhältliche CVD-Probe der Firma „2D Semiconductors“<sup>1</sup>, welche als  $\text{MoS}_2/\text{WS}_2$ -Heterostruktur auf  $\text{SiO}_2$ -Substrat geordert wurde - aber auch Stellen mit lediglich  $\text{MoS}_2$  bzw.  $\text{WS}_2$  enthält. Auf diese beiden Proben wird in Abschnitt 6.1 vergleichend eingegangen. Im Anschluss folgen noch die Vermessung des g-Faktors einer CVD- $\text{MoSe}_2$ -Probe (Kapitel 6.2) und abschließend werden noch Messungen zur Kohärenz in externen magnetischen Feldern am Beispiel von  $\text{WSe}_2$  vorgestellt (Kapitel 6.3). Teile dieses Kapitels sind in [382] veröffentlicht worden.

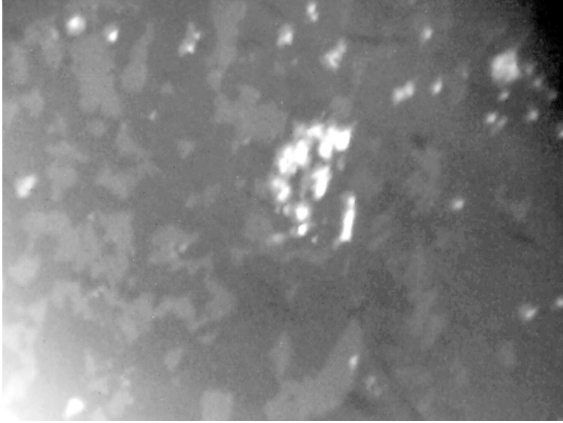
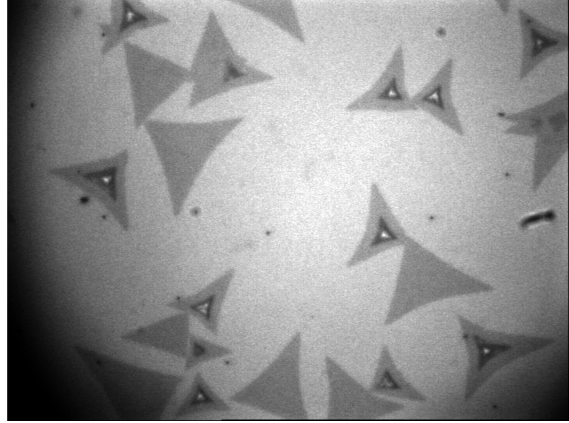
### 6.1 g-Faktor Bestimmung von $\text{WS}_2$ -Monolagen

#### 6.1.1 Vorpharakterisierung der Proben

In Abbildung 6.1 sind Mikroskopbilder der beiden untersuchten  $\text{WS}_2$ -Proben gezeigt. Beide Proben enthalten große Flächen mit Monolagendicke. Bei der kommerziell gekauften Probe sind typische Monolagen-Dreiecke zu erkennen, während die andere, ebenfalls durch CVD-Wachstum hergestellte Probe, keine klare Dreiecksstruktur, sondern vielmehr größere undefinierte Monolagenbereiche aufweist. Zur Überprüfung, dass tatsächlich Monolagendicke vorliegt, wurden sowohl Photolumineszenz- als auch Ramanmessungen durchgeführt. Diese erlauben es recht einfach, die Dicke des  $\text{WS}_2$  zu bestimmen, da im Gegensatz zum  $\text{WSe}_2$  die beiden charakteristischen Ramanmoden

---

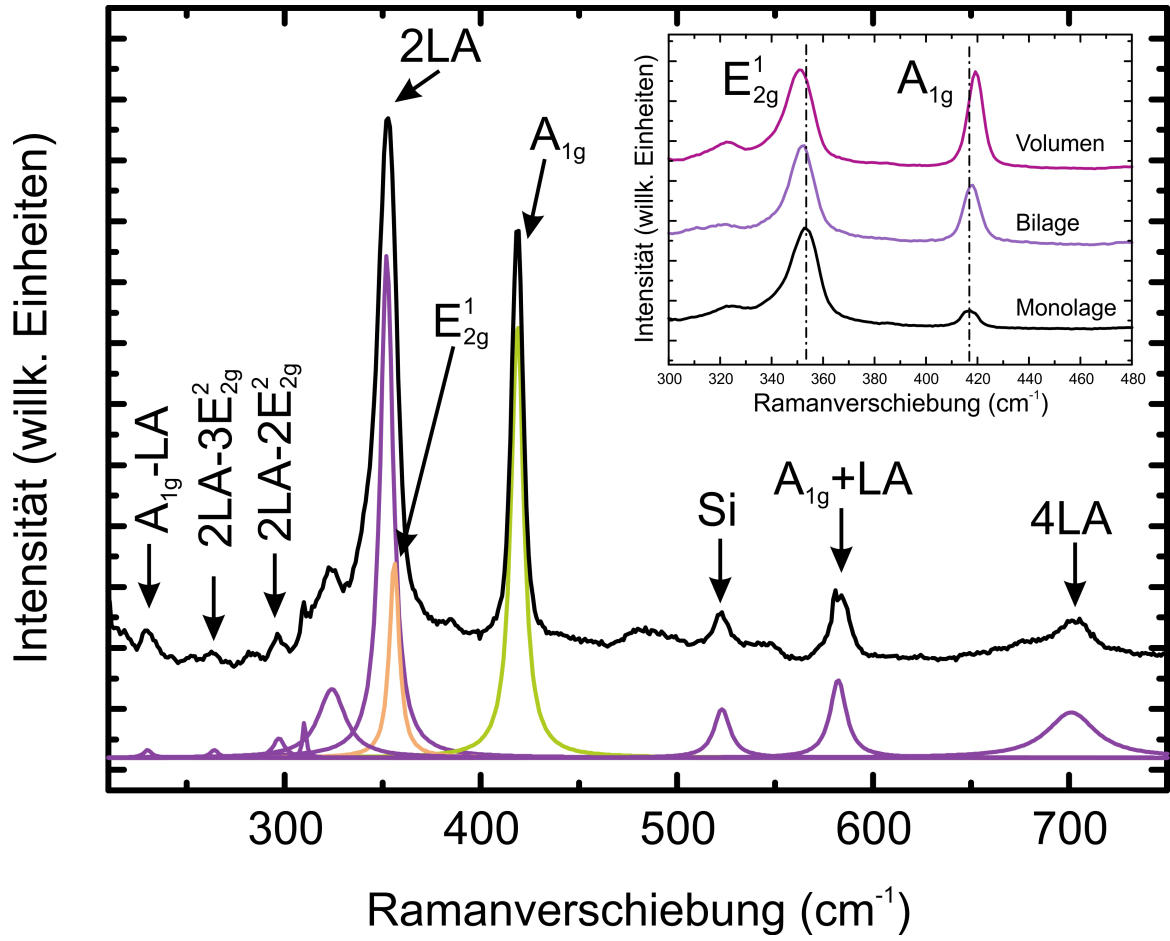
<sup>1</sup><http://www.2dsemiconductors.com/>

(a) WS<sub>2</sub> CVD-Probe (Saphir)(b) WS<sub>2</sub> CVD-Probe (SiO<sub>2</sub>)

**Abbildung 6.1:** Mikroskopbilder der vermessenen CVD-gewachsenen WS<sub>2</sub>-Proben. Links ist die Probe aus der Hone-Arbeitsgruppe auf SiO<sub>2</sub>-Substrat zu sehen und rechts die bei 2D Semiconductors gekaufte Probe auf Saphirsubstrat. Beide enthalten Monolagenbereiche, welche bei der SiO<sub>2</sub>-Probe Dreiecksstruktur aufweisen, während die Monolagenbereiche der Saphir-Probe undefiniert in ihrer Form sind.

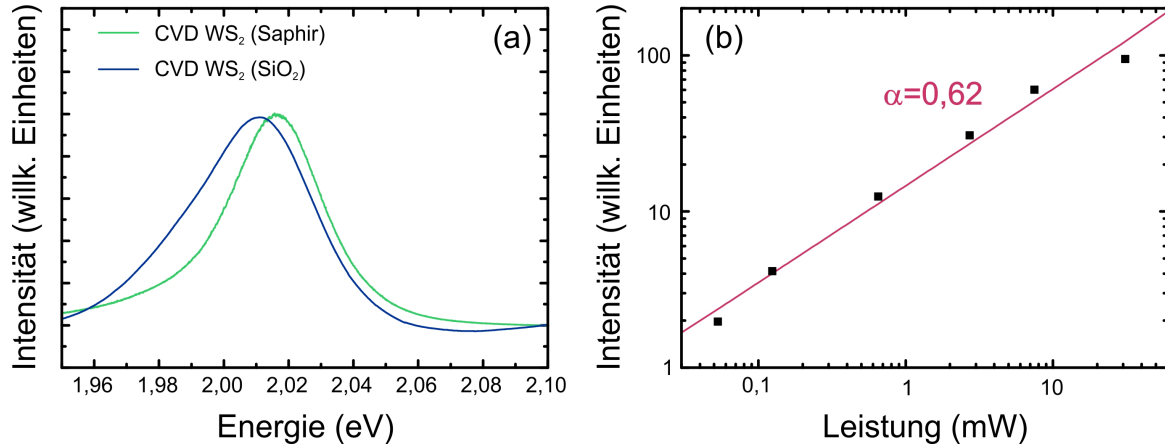
$A_g^1$  und  $E_{2g}^1$  nicht bei der gleichen Energie liegen, sondern eine gut aufzulösende Energiedifferenz von knapp  $65\text{ cm}^{-1}$  zwischen ihnen liegt [383, 384]. In Abbildung 6.2 ist ein Ramanspektrum einer WS<sub>2</sub>-Monolage gezeigt (hier beispielhaft auf SiO<sub>2</sub>-Substrat). Aufgenommen wurde das Spektrum mit dem in Abschnitt 3.1 beschriebenen Aufbau. Der Argon-Ionen-Anregungslaser mit einer Zentralwellenlänge von  $514,5\text{ nm}$  stellt sich dabei als Ideal für WS<sub>2</sub> heraus, da er besonders viele Schwingungsmoden in der Monolage anregt [384]. Die einzelnen Moden wurden den einzelnen Ramanbanden zugeordnet. Es lassen sich sowohl die beiden  $A_g^1$ - und  $E_{2g}^1$ -Hauptramanmoden des WS<sub>2</sub> erkennen als auch viele weitere Moden, die größtenteils nach [384] zugeordnet werden konnten. Diese sind zumeist Linearkombinationen aus den LA-Moden, welche sich hauptsächlich am  $M$ -Punkt in der Bandstruktur befinden, und den Hauptmoden  $A_g^1$  und  $E_{2g}^1$ , die sich am  $\Gamma$ -Punkt in der Bandstruktur befinden. Die Verbreiterung der 2LA-Mode wurde ebenfalls bereits beobachtet [378] und kann dadurch erklärt werden, dass es sich bei der Messung nicht um eine perfekte Rückstreugeometrie handelt. Ein Teil des eingestrahelten Laserlichtes (und des Raman-gestreuten Lichtes) transmittiert durch die Probe und wird vom Substrat durch die Probe hindurch zurückreflektiert. Somit handelt es sich bei der Messung um eine Mischung aus Vorwärtsstreuung und Rückstreuung, was zur Verbreiterung dieser Mode führen kann. Dieser Effekt wurde auch schon in Übergittern anorganischer Halbleiter beobachtet [385]. Berkedemir et al. konnten zeigen, dass die Verwendung eines Lasers mit anderer Zentralwellenlänge zur Ausprägung von deutlich weniger Ramanmoden führt [384].





**Abbildung 6.2:** Beispielhaftes Ramanspektrum einer CVD-gewachsenen WS<sub>2</sub>-Monolage mit Zuordnung der einzelnen auftretenden Linien. Die beiden Hauptramanlinien liegen bei 416,7 cm<sup>-1</sup> (A<sub>g</sub><sup>1</sup>) und bei 353,24 cm<sup>-1</sup> (E<sub>2g</sub><sup>1</sup>). Zusätzlich ist noch die charakteristische Ramanmode bei ≈ 520 cm<sup>-1</sup> des Siliziums aus dem Substrat zu erkennen. Das kleine Nebenbild zeigt die energetische Lage der beiden Hauptmoden für eine Monolage, Bilage und Volumenmaterial. Der deutliche Unterschied in Abhängigkeit der Dicke ist gut zu erkennen. Die beiden vertikalen Linien dienen der Veranschaulichung.

Die A<sub>g</sub><sup>1</sup>-Mode liegt bei 416,70 cm<sup>-1</sup> und die E<sub>2g</sub><sup>1</sup>-Mode bei 353,24 cm<sup>-1</sup>. Die Differenz der beiden Moden beträgt 63,46 cm<sup>-1</sup>, was eindeutig für Monolagendicke spricht. Bei Volumenmaterial beträgt der Abstand der beiden Moden knapp 68 cm<sup>-1</sup>. Dies ist als kleines Nebenbild in Abbildung 6.2 gezeigt. Die Änderung der Lage der beiden Moden mit der Dicke der Probe wurde bereits berichtet [386] und auf den Einfluss unterschiedlicher dielektrischer Abschirmung in Abhängigkeit der Dicke zurückgeführt [387]. Als nächstes wurden Messungen der Photolumineszenz bei Raumtemperatur durchgeführt. Die ermittelten Spektren für die beiden CVD-Proben sind in Abbildung 6.3 (a) dargestellt. Zur einfacheren Vergleichbarkeit wurden die Spektren auf ihr Maximum

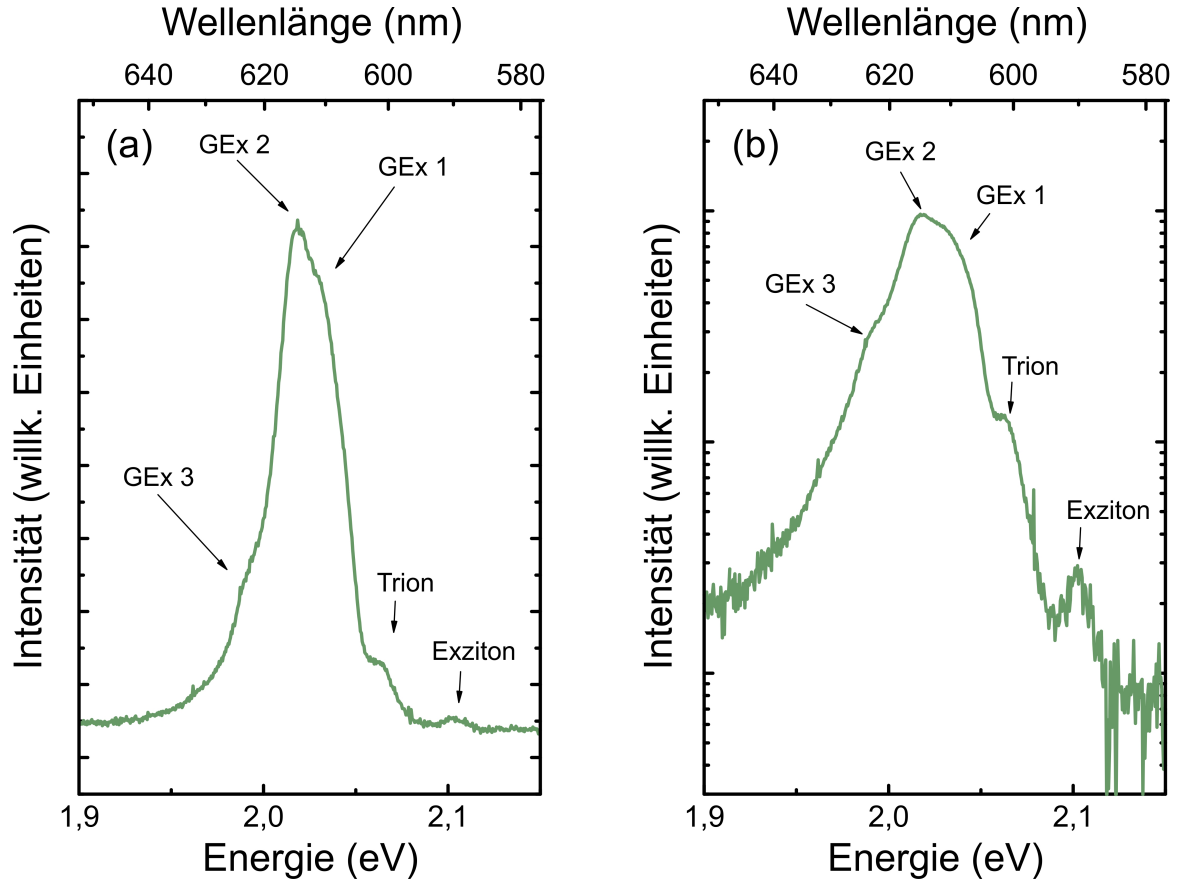


**Abbildung 6.3:** (a) Raumtemperatur Photolumineszenzspektren der beiden CVD-gewachsenen WS<sub>2</sub>-Proben. Die Spektren wurden auf ihr Maximum normiert. Die WS<sub>2</sub>-Probe auf Saphirsubstrat zeigt ein leicht höherenergetisches Spektrum mit einer kleineren Halbwertsbreite  $\Gamma$ . (b) Doppelt logarithmische Auftragung der integrierten Intensität über der Anregungsleistung. Die ermittelte Steigung beträgt 0,62. Dies deutet auf Emission aus lokalisierten Zuständen hin.

normiert. Beim Betrachten der beiden Spektren fällt auf, dass diese sich leicht unterscheiden. Die Emission der CVD-Probe der Columbia University auf Saphirsubstrat liegt bei leicht höheren Energien und weist eine leicht geringere Halbwertsbreite  $\Gamma$  verglichen zur kommerziell erhältlichen CVD-Probe auf SiO<sub>2</sub>-Substrat von „2D Semiconductors“ auf. Der leichte Unterschied könnte auf verschiedene Verspannungsverhältnisse hindeuten, da auf unterschiedlichen Substraten gewachsen wurde (Saphir und SiO<sub>2</sub>), die unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten besitzen [321, 388] und so beim Abkühlen auf Raumtemperatur nach der heißen Wachstumsphase unterschiedliche Grade an Verspannung in den WS<sub>2</sub>-Lagen induzieren. In Abbildung 6.3 (b) ist die doppelt logarithmische Auftragung der integrierten Emissionsintensität gegen die Anregungsleistung aufgetragen. Eine Analyse mittels Gleichung 4.1 liefert einen  $\alpha$ -Wert von 0,6. Daraus lässt sich schließen, dass beim WS<sub>2</sub>, wie auch schon bei allen WSe<sub>2</sub>-Proben, die Emission bei Raumtemperatur aus lokalisierten exzitonischen Zuständen erfolgt. Um Magnetfeldmessungen an freien Exzitonen und Trionen durchführen zu können, ist es unabkömmlich, die Probe herunter zu kühlen. Das nächste Teilkapitel 6.1.2 befasst sich aus diesem Grund genauer mit temperaturabhängigen Messungen der Photolumineszenz.

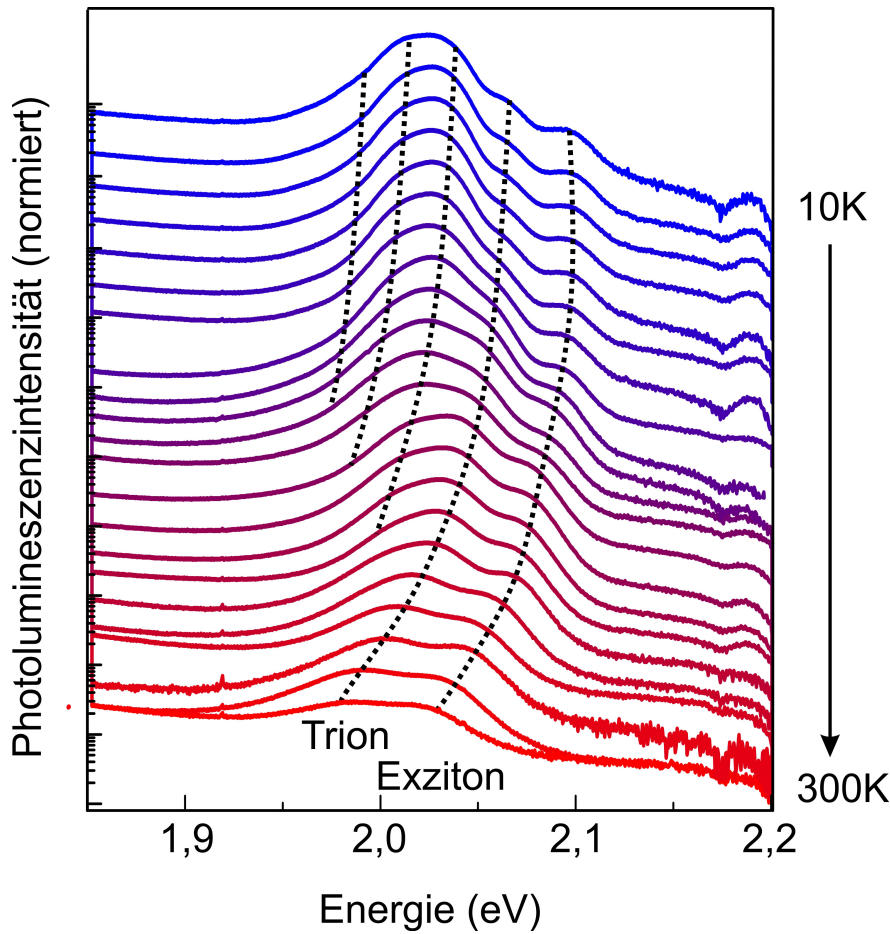
### 6.1.2 Temperaturabhängigkeit der WS<sub>2</sub>-Photolumineszenz

In Abbildung 6.4 ist das Tieftemperaturspektrum bei 10 K der WS<sub>2</sub>-Probe auf Saphir, nach Anregung mit einem 532 nm (2,33 eV) Nd:YAG-laser, gezeigt. Das Spektrum be-



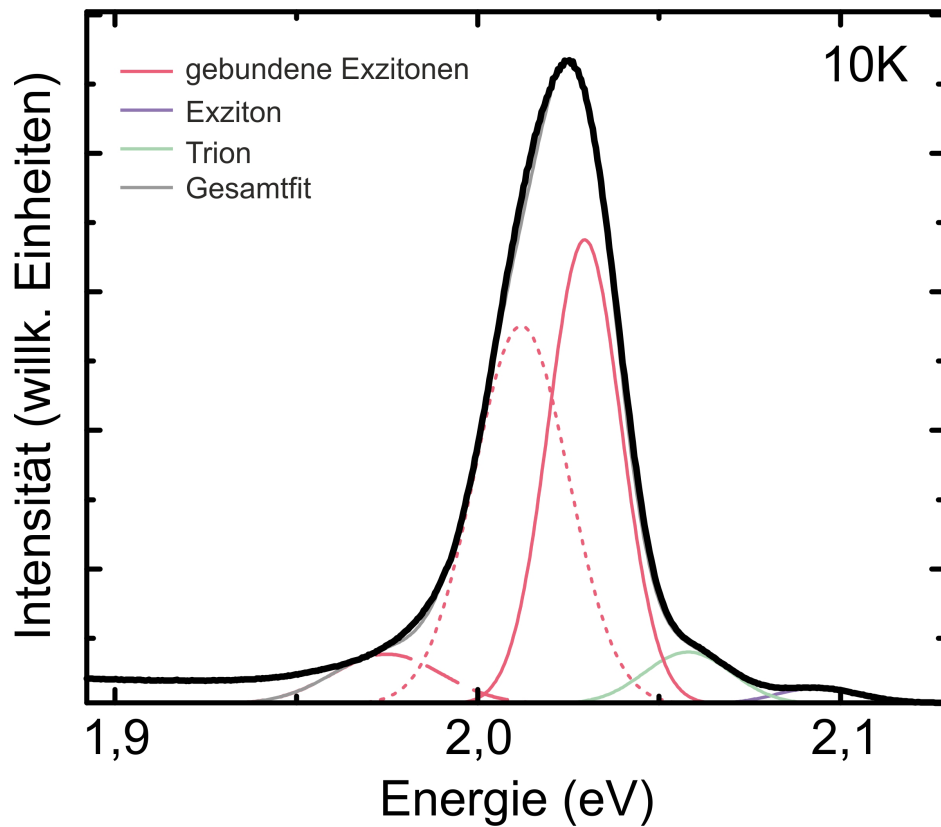
**Abbildung 6.4:** Zuordnung der Resonanzen der WS<sub>2</sub>-Photolumineszenz bei 10 K. (a) Lineare Darstellung des Spektrums. (b) Logarithmische Darstellung zur Verdeutlichung der exzitonischen Resonanzen. Exziton, Trion und drei gebundene Exzitonenzustände sind erkennbar und durch Pfeile markiert.

steht aus mehreren Banden, welche überlappen. Neben dem A-Exziton, welches als einzige Resonanz deutlich und scharf zu erkennen ist, lassen sich noch das Trion und drei gebundene exzitonische Zustände zuordnen. Das Biexziton ist in diesem Spektrum nicht zu sehen, da die Anregung mit einem Dauerstrichlaser und relativ moderater Fokussierung (Spotgröße etwa  $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ ) erfolgte, sodass die Anregungsdichte nicht ausreicht, um eine genügend große Anzahl an aneinander gebundenen Exzitonen zu erzeugen. Die einzelnen Übergänge sind in Abbildung 6.4 mit Pfeilen markiert. Zur besseren Sichtbarkeit des Exzitons, welches, verglichen mit dem Trion und vor allem den gebundenen exzitonischen Übergängen, relativ schwach abstrahlt, ist das gleiche Spektrum sowohl in einer linearen als auch in einer logarithmischen Skala gezeigt. Das Exziton liegt bei einer Energie von 2,1 eV in Übereinstimmung mit früheren Studien [101, 142]. Die Trionresonanz ist zentriert um 2,06 eV. Die Tatsache, dass sowohl Exziton- als auch Trionemission sichtbar sind, ist ein guter Indikator für eine hohe Probenqualität des CVD-gewachsenen WS<sub>2</sub>. Frühere Studien hatten noch mit der relativ



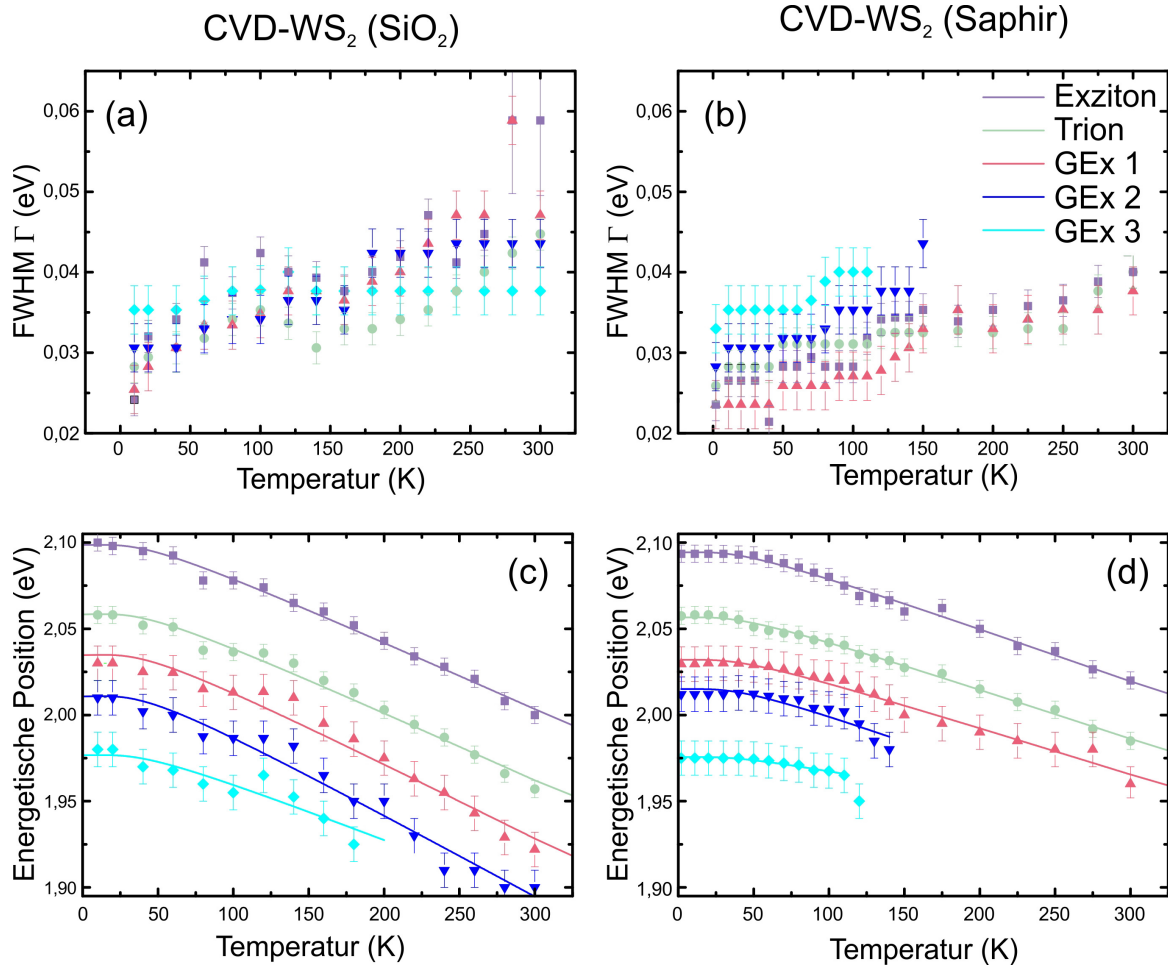
**Abbildung 6.5:** Temperaturabhängige Photolumineszenzspektren der  $\text{WS}_2$ -Probe auf Saphir. Bei tiefen Temperaturen (10 K) besteht die Emission aus 5 sichtbaren Banden. Bei Raumtemperatur sind nur noch das Exziton und das Trion zu sehen. Der Verlauf mit steigender Temperatur ist durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Bei 2,2 eV ist noch eine zusätzliche Bande zu erkennen, welche vom verwendeten Laserfilter stammt. Die Spektren wurden auf ihr Maximum normiert und vertikal gegeneinander verschoben.

schlechten Probenqualität zu kämpfen, dort ließen sich lediglich die niederenergetischen Defekt-gebundene Exzitonen vermessen [389, 390]. Es sei noch angemerkt, dass sich in den Spektren keine Aufspaltung der Trionemission erkennen ließ. Das Trion selbst besitzt noch eine Feinstruktur [186, 391], die dadurch hervorgerufen wird, dass es sich um Trionen handeln kann, bei denen alle beteiligten Elektronen und Löcher in entweder einem  $K^\pm$ -Tal oder aber in beiden verschiedenen  $K^+$ - und  $K^-$ -Tälern sitzen können. Diese Aufspaltung in der Größenordnung von 10 meV lässt sich hier leider nicht auflösen, da das Trion selbst eine deutlich größere Halbwertsbreite besitzt und nur als Schulter im Spektrum zu erkennen ist. Der mit Abstand größte Beitrag zur Photolumineszenz stammt hier von den, an Defekte gebundenen, Exzitonen.



**Abbildung 6.6:** Photolumineszenzspektrum der WS<sub>2</sub>-Probe auf Saphir bei tiefen Temperaturen (10 K) mit den zugehörigen Fits. Es wurde je eine Gaußkurve für das Exziton, das Trion und die drei gebundenen exzitonischen Zustände verwendet. In Grau ist die Summe der Gaußkurven als Gesamtfit gezeigt.

Zur genaueren Untersuchung des Verhaltens der unterschiedlichen exzitonischen Resonanzen in Abhängigkeit der Temperatur, wurden Temperaturserien (10 K - 300 K) gefahren und dabei in feinen Temperaturschritten Photolumineszenzspektren aufgenommen. Eine solche Temperaturserie ist in Abbildung 6.5 beispielhaft für die CVD WS<sub>2</sub>-Probe auf Saphir gezeigt. Die Spektren wurden dabei auf ihr Maximum normiert und gegeneinander verschoben. Bei tiefen Temperaturen (10 K) besteht das Spektrum, wie schon in Abbildung 6.3 gezeigt, aus 5 Banden. Es lassen sich Exziton, Trion und drei gebundene exzitonische Zustände erkennen. Mit steigender Temperatur kommt es zu einer Rotverschiebung der Resonanzen. Bei Raumtemperatur sind dann nur noch das Exziton und das Trion zu erkennen. Der Verlauf der einzelnen Zustände mit zunehmender Temperatur ist mit einer gestrichelten Linie angedeutet. Um dieses temperaturabhängige Verhalten genauer zu untersuchen, wurden die Spektren angefitet. Dazu wurde je eine Gaußkurve für das Exziton, das Trion und für jeden gebundenen exzitonischen Zustand verwendet. In Abbildung 6.6 ist beispielhaft das Spektrum bei 10 K mit den zugehörigen Fitkurven gezeigt. Aus den Gaußfits wurden bei jeder Temperatur für



**Abbildung 6.7:** Halbwertsbreiten  $\Gamma$  für die beiden CVD-WS<sub>2</sub>-Proben von „2D Semiconductors“ auf SiO<sub>2</sub> (a) und der Probe auf Saphir von der Columbia University (b) in Abhängigkeit der Temperatur. (c)(d) Energetische Position der exzitonischen Übergänge in Abhängigkeit der Temperatur. Der Verlauf in Abhängigkeit der Temperatur wurde nach Gleichung 5.1 angefitet.

jede exzitonische Resonanz die energetische Lage und die zugehörige Halbwertsbreite  $\Gamma$  ermittelt und diese über der Temperatur aufgetragen. Das ist in Abbildung 6.7 für beide CVD-Proben gezeigt. Auf der linken Seite sind die Halbwertsbreite (a) und die energetische Lage der Übergänge (c) für die CVD-Probe auf SiO<sub>2</sub> und auf der rechten Seite für die Probe auf Saphir (b,d) zu erkennen. Für beide Proben lässt sich feststellen, dass mit steigender Temperatur die Halbwertsbreite zunimmt. Verantwortlich dafür ist die steigende Anzahl an Streuprozessen, hauptsächlich an optischen  $\Gamma$ - oder  $\Lambda$ -Phononen [274, 392]. Extrapoliert man die ermittelten Halbwertsbreiten auf eine Temperatur von 0 K, so erhält man die intrinsische Linienbreite, welche jedoch zusätzliche nichtstrahlende Prozesse enthalten kann. Diese liegt hier in der Größenordnung von 20 meV und damit etwas höher als die geringsten ermittelten Werte bei hochqua-

	CVD-WS <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> )	CVD-WS <sub>2</sub> (Saphir)
$\hbar\omega$ (meV)	$15 \pm 1$	$15 \pm 1$
$E_{0,\text{Exziton}}$ (eV)	$2,1002 \pm 0,0005$	$2,0934 \pm 0,0005$
$S_{\text{Exziton}}$	$2,05 \pm 0,05$	$2,75 \pm 0,03$
$E_{0,\text{Trion}}$ (eV)	$2,0550 \pm 0,0005$	$2,0547 \pm 0,0005$
$S_{\text{Trion}}$	$1,84 \pm 0,05$	$2,45 \pm 0,03$
$E_{0,\text{GEx } 1}$ (eV)	$2,0317 \pm 0,0005$	$2,0302 \pm 0,0005$
$S_{\text{GEx } 1}$	$1,74 \pm 0,05$	$2,75 \pm 0,06$
$E_{0,\text{GEx } 2}$ (eV)	$2,0000 \pm 0,0005$	$2,0117 \pm 0,0005$
$S_{\text{GEx } 2}$	$1,7 \pm 0,05$	$2,5 \pm 0,05$
$E_{0,\text{GEx } 3}$ (eV)	$1,9751 \pm 0,0005$	$1,9753 \pm 0,0005$
$S_{\text{GEx } 3}$	$1,29 \pm 0,05$	$2,25 \pm 0,05$

**Tabelle 6.1:** Übersicht über die ermittelten energetischen Lagen bei 0 K und die dazugehörigen Kopplungskonstanten in beiden WS<sub>2</sub>-Proben. Die mittlere Phononenenergie beträgt bei beiden Proben 15 meV. Die WS<sub>2</sub>-Probe auf Saphir der Columbia University weist eine signifikant höhere Kopplung an das Phononensystem auf, verglichen mit der kommerziell gekauften CVD-Probe auf SiO<sub>2</sub>.

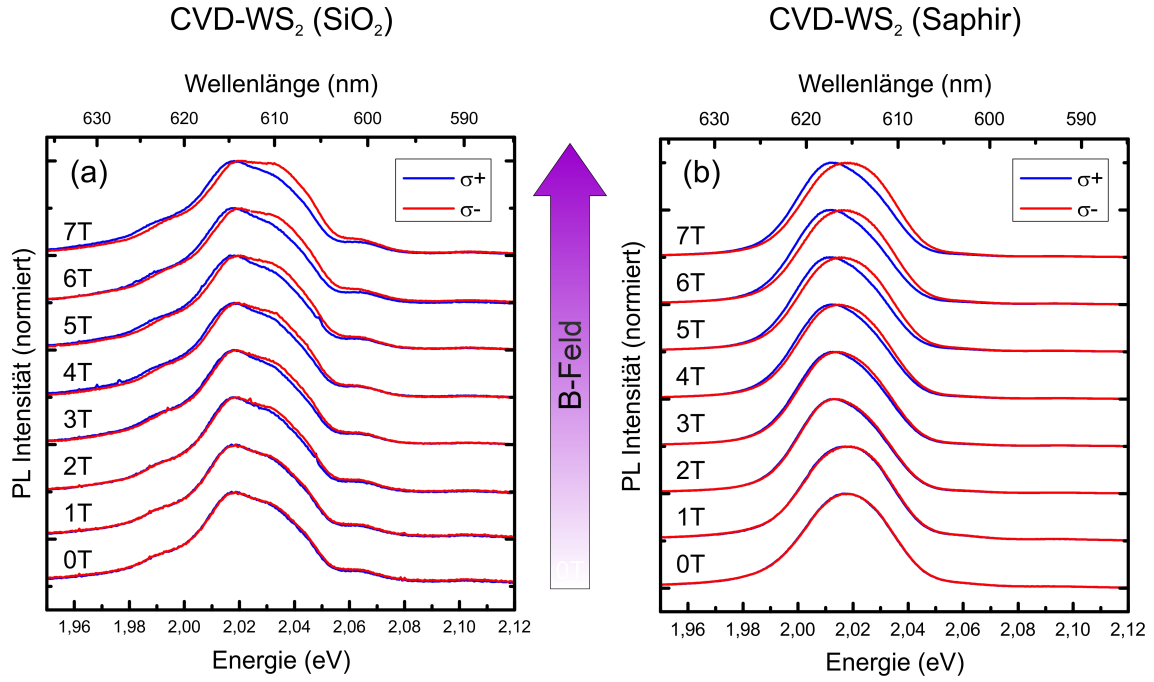
litativen exfolierten Proben (4,8 meV für das Exziton) [144] oder als die berechneten Werte für WS<sub>2</sub> (9,1 meV) [274], aber vergleichbar mit anderen berichteten Werten [378]. Exfolierte Proben weisen nach wie vor die beste Qualität auf. In der unteren Hälfte in Abbildung 6.7 sind die energetischen Positionen der einzelnen exzitonischen Resonanzen in Abhängigkeit der Temperatur aufgetragen. Während sich bei tiefen Temperaturen bis ungefähr 50 K relativ wenig an der Lage ändert, kommt es danach mit steigender Temperatur zu einer Rotverschiebung. Der temperaturabhängige Verlauf wurde mit Gleichung 5.1 angefitet. Die daraus ermittelten Werte für die energetische Lage des Übergangs bei 0 K, sowie die Kopplungsstärke an das Phononensystem, sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Für die mittlere Phononenenergie  $\hbar\omega$  ergab sich ein Wert von 15 meV. Dies ist in Übereinstimmung mit den akustischen Phononenmoden nahe des *K*-Punkts in WS<sub>2</sub> [384, 387]. Ein Vergleich der energetischen Lagen der exzitonischen Resonanzen der beiden Proben zeigt, dass bei tiefen Temperaturen die CVD-Probe auf SiO<sub>2</sub> leicht blau verschoben ist gegenüber der Probe auf Saphir. Bei Raumtemperatur war diese noch leicht rot verschoben (Abbildung 6.3 (a)). Hier zeigt sich schon beim Vergleich der beiden Temperaturen 10 K und 300 K ein deutlicher Unterschied der beiden Proben. Dieser Unterschied zeigt sich noch deutlicher beim Betrachten des

Temperaturverlaufs der energetischen Positionen. Bei der CVD-WS<sub>2</sub> Probe auf Saphir ist der Verlauf mit steigender Temperatur deutlich „flacher“ verglichen mit der CVD-WS<sub>2</sub> Probe auf SiO<sub>2</sub>-Substrat (Abbildung 6.7 (c) & (d)). Diese unterschiedliche Steigung deutet auf unterschiedlich starke Wechselwirkungen mit dem phononischen System hin. So sind die ermittelten Kopplungskonstanten  $S$  in der WS<sub>2</sub>-Probe auf SiO<sub>2</sub> deutlich kleiner ( $S \leq 2$ ) als die der WS<sub>2</sub>-Probe auf Saphir ( $2,25 \leq S \leq 3$ ). Wie bei WSe<sub>2</sub> ist es jedoch auch bei beiden WS<sub>2</sub>-Proben so, dass das Exziton eine generell stärkere Kopplung an das phononische System aufweist als das Trion. Die unterschiedlich starke Ankopplung an das unterliegende Phononensystem könnte zum Einen an den unterschiedlichen Wachstumsbedingungen der beiden Proben, zum Anderen am unterschiedlichen Substrat liegen. Bei Saphir scheint es zu einer deutlich stärkeren Kopplung zwischen exzitonischem und phononischem System zu kommen.

### 6.1.3 g-Faktor Bestimmung von exzitonischen Zuständen in WS<sub>2</sub>

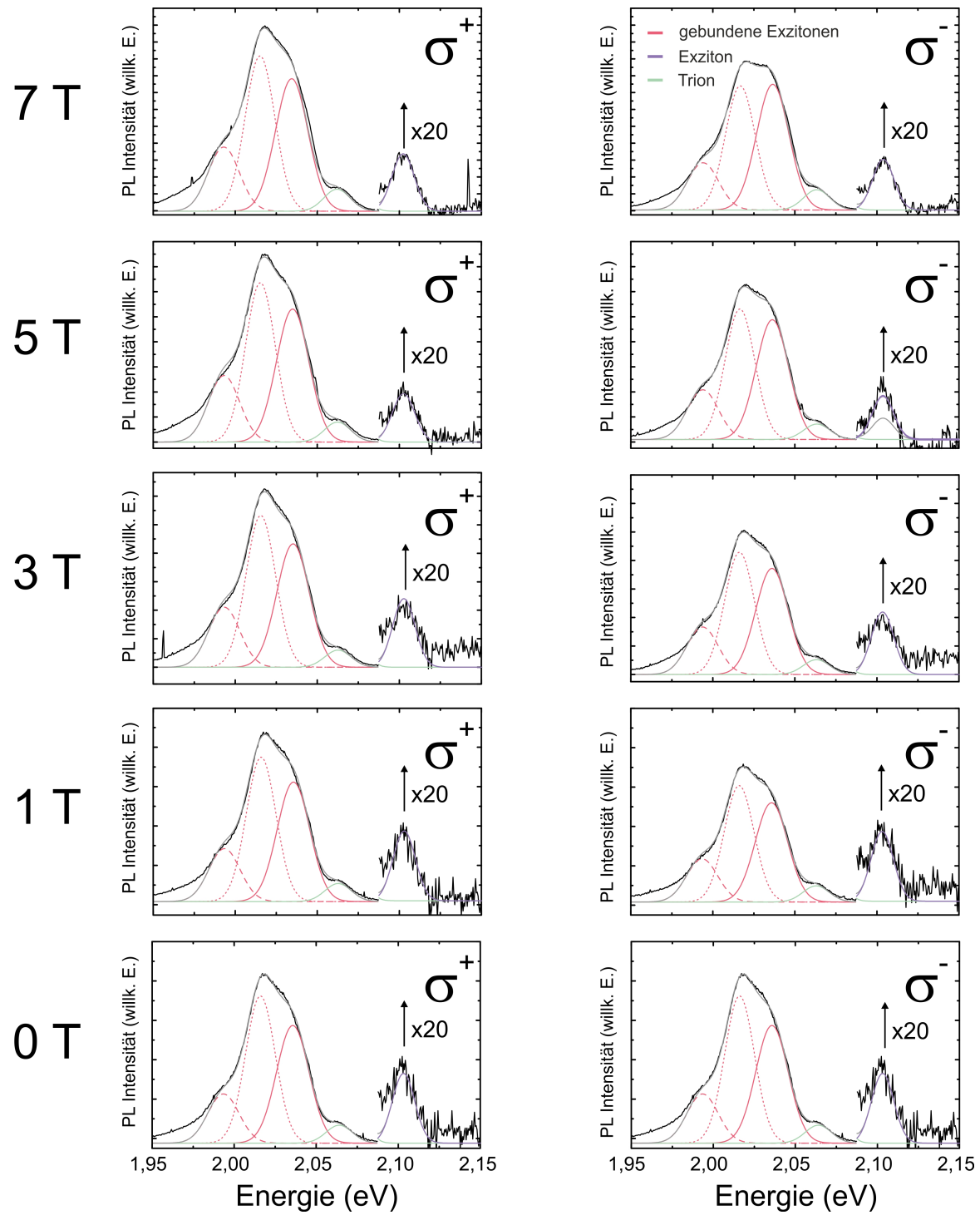
Nachdem sich das letzte Kapitel mit der Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz von WS<sub>2</sub> beschäftigt hat, soll nun das Verhalten bei extern angelegten magnetischen Feldern untersucht werden. Die Probentemperatur wurde bei allen folgenden Messungen bei ca. 2 K gehalten, um sicher zu stellen, dass es möglich ist, freie Exzitonen und Trionen zu vermessen. Da es mit Anlegen eines Magnetfeldes zur Aufhebung der Entartung zwischen den Übergängen im  $K^+$ - und  $K^-$ -Tal kommt (siehe Kapitel 2.5.4), wurde die Photolumineszenz in einer zirkular polarisierten Basis gemessen. So lässt sich mit  $\sigma^+$ - und  $\sigma^-$ -polarisierter Detektion jeweils die Emission aus dem  $K^+$ - und  $K^-$ -Tal messen. In Abbildung 6.8 sind die gemessenen Photolumineszenzspektren für die WS<sub>2</sub>-Proben auf SiO<sub>2</sub> und Saphir in Abhängigkeit des angelegten äußeren Magnetfeldes in Faraday-Geometrie gezeigt. Gemessen wurde sowohl  $\sigma^+$ - als auch  $\sigma^-$ -polarisierte Emission. Das Magnetfeld wurde in 1 T-Schritten von 0 T bis auf 7 T erhöht. Die Spektren wurden auf ihr Maximum normiert. Als Anregungslaser kam ein 532 nm (2,33 eV) Nd:YAG-Laser im Dauerstrichbetrieb zum Einsatz. Mit steigendem Magnetfeld sieht man die steigende Aufspaltung zwischen der  $\sigma^+$ - und der  $\sigma^-$ -polarisierten Emission. Zudem fällt auf, dass mit steigendem Magnetfeld die  $\sigma^-$ -Komponente relativ zur  $\sigma^+$ -Komponente auf der Hochenergieseite anwächst und stärker ausgeprägt wird. Betrachtet man die nicht-normierten Spektren, so zeigt sich, dass die  $\sigma^+$ -Komponente stets eine höhere Intensität aufweist als die  $\sigma^-$ -Komponente. Dies lässt sich leicht durch die thermische Besetzung erklären. Der niederenergetische Zustand ist stets höher besetzt als der höherenergetische, was zu einer stärkeren Emission des niederenergetischen Zustands führt. Um die effektiven g-Faktoren für die einzelnen exzitonischen Übergänge in WS<sub>2</sub> zu bestimmen, wurden die Spektren mithilfe von Gaußkurven angefitet. Es wurde erneut je eine Gaußkurve für das freie Exziton, das





**Abbildung 6.8:** Photolumineszenzspektren der WS<sub>2</sub>-Proben auf SiO<sub>2</sub> (a) und Saphir (b) für Felder bis zu 7 T (in 1 T-Schritten). Die Detektion erfolgte in  $\sigma^+$ - und in  $\sigma^-$ -polarisierter Basis. Die Spektren wurden auf ihr Maximum normiert und vertikal gegeneinander verschoben. Die Probertemperatur betrug 2 K.

Trion und für die drei gebundenen exzitonischen Zustände verwendet. Es sei angemerkt, dass sich das Exziton und das Trion ebenfalls mit Lorentzkurven fitten ließen und deren Auswertung die gleichen Resultate (energetische Lage und Aufspaltung) ergaben. Die Verwendung von Gaußkurven liefert jedoch insgesamt eine bessere Übereinstimmung von gemessenen und gefitteten Kurven, wie es auch in [186] bereits gefunden wurde. Der Grund dafür könnte in einer inhomogenen Verbreiterung der Linienform aufgrund von örtlichen Bandstrukturfluktuationen, ausgelöst durch die tiefen Störstellen im Kristall, liegen. Um die Anzahl der Freiheitsgrade beim Fitten einzugrenzen, wurde zuerst das Spektrum ohne angelegtes Magnetfeld angefitet. Dieses sieht aufgrund der Entartung für  $\sigma^+$ - und  $\sigma^-$ -Detektion identisch aus. Mithilfe der Fits ohne angelegtes Magnetfeld wurden dann die Halbwertsbreiten der einzelnen Übergänge bestimmt und für den weiteren Anpassungsvorgang konstant gehalten, sodass die einzigen verbleibenden Freiheitsgrade die energetische Position und die Intensität der einzelnen Übergänge blieben. In Abbildung 6.9 sind die besten Fitergebnisse der WS<sub>2</sub>-Probe auf SiO<sub>2</sub> für die  $\sigma^+$ - und  $\sigma^-$ -Detektion gezeigt. Dargestellt sind die Ergebnisse ohne externes Magnetfeld, sowie für die Felder 1 T, 3 T, 5 T und 7 T. Die Halbwertsbreiten des freien Exzitons ( $\Gamma_X=16,95$  meV) und des Trions ( $\Gamma_{x^*}=18,84$  meV) sind dabei geringer verglichen mit den drei gebundenen Exzitonen ( $\Gamma_{GeX_1}=23,19$  meV,  $\Gamma_{GeX_2}=22,37$  meV,



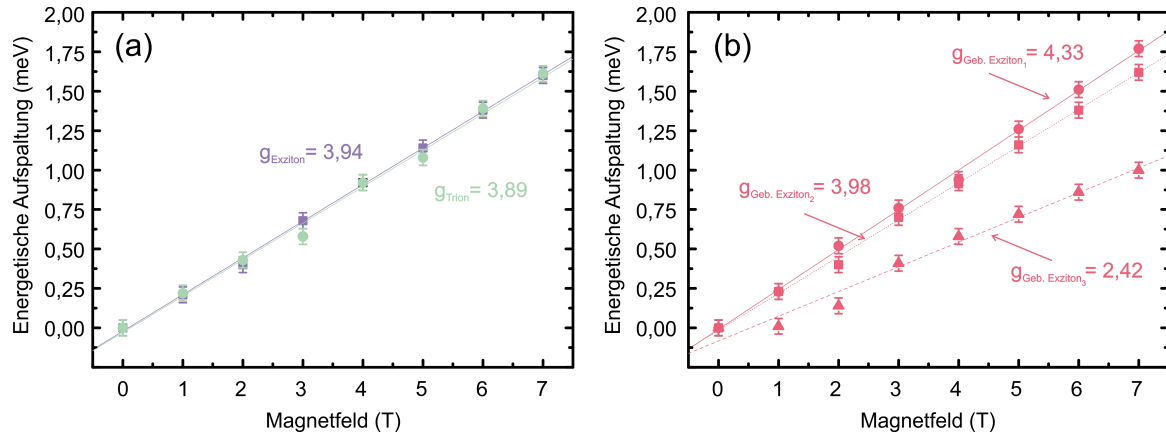
**Abbildung 6.9:** Photolumineszenzspektren der WS<sub>2</sub>-Probe auf SiO<sub>2</sub> bei einem angelegten Feld von bis zu 7 T und einer Probertemperatur von 2 K. Die  $\sigma^+$ - und  $\sigma^-$ -polarisierten Emissionen wurden mit Gaußkurven angefitet. Alle Graphen besitzen die gleiche Legende.

$\Gamma_{GeX_3}=21,38\text{ meV}$ ). Aus den Gaußfits bei angelegtem Magnetfeld konnten sowohl die energetische Lage als auch die Amplitude der jeweiligen exzitonischen Übergänge in Abhängigkeit der Stärke des Magnetfeldes bestimmt werden. Es sei noch angemerkt, dass die diamagnetische Verschiebung, welche die komplette exzitonische Resonanz mit steigendem Magnetfeld verschiebt, nicht beachtet werden muss, da die angelegten Felder dafür zu gering waren. Um diesen Effekt sichtbar zu machen, werden Felder in der Größenordnung von 50 T bis 100 T benötigt [175], im Gegensatz zu anderen Halbleitern, wo schon deutlich geringere Felder ausreichen, um diesen Effekt sichtbar zu machen [393].

Die Energiedifferenz zwischen  $\sigma^+$ - und  $\sigma^-$ -polarisierter Emission für jeden einzelnen Übergang wird anhand der Differenz der Zentren der für den Fitvorgang verwendeten Gaußkurven ermittelt. In Abbildung 6.10 ist die Aufspaltung in Abhängigkeit des Magnetfelds für die einzelnen exzitonischen Übergänge für die CVD-WS<sub>2</sub>-Probe auf SiO<sub>2</sub> aufgetragen. Die Auswertung für die Probe auf Saphir erfolgte analog. Durch das Ziehen einer Ausgleichsgeraden und das Ermitteln derer Steigung, kann ein Wert für die Änderung mit dem Magnetfeld für jede einzelne Resonanz ermittelt werden. Diese Änderung ist (wie schon in Kapitel 2.5.4 erwähnt) über folgende Beziehung mit dem g-Faktor des jeweiligen Übergangs verknüpft:

$$\Delta_{Zeeman} = g_n \mu_B B_z \rightarrow g_n = \frac{\Delta_{Zeeman}}{\mu_B B_z} \quad (6.1)$$

$\Delta_{Zeeman}$  gibt dabei die maximale Aufspaltung der jeweiligen Resonanz bei angelegtem Feld  $B_z$  senkrecht zur Probenoberfläche an.  $\mu_B$  ist das Bohrsche Magneton mit dem Wert  $\mu_B = \frac{e}{2m_e} \hbar \approx 57,884 \mu\text{eV/T}$ .  $n$  bezeichnet die einzelnen exzitonischen Übergänge. In Tabelle 6.2 sind die resultierenden Werte für beide WS<sub>2</sub>-Proben aufgelistet. Die Werte für den g-Faktor (nach Gleichung 6.1) für das Exziton und das Trion liegen bei  $\approx 4$ , was sich mit früheren Beobachtungen an WS<sub>2</sub> deckt [175]. Im Gegensatz dazu fanden Plechinger et al. einen leicht höheren g-Faktor für das Exziton von 4,3 [394]. Diese überraschende Abweichung und deren Ursache sind bis jetzt nicht ganz klar. Plechinger et al. erklären den Unterschied zum erwarteten Wert von 4 durch zusätzliche Beiträge der Täler zum magnetischen Moment durch Selbstrotation der Blochwellen. Im Gegensatz zu den hier verwendeten CVD-Proben verwendeten Plechinger et al. exfolierte Proben, die zudem eine leicht rotverschobene Exzitonenresonanz aufweisen (2,096 eV). Eventuell weisen die Proben unterschiedliche Grade an Verspannung auf. Verspannung kann dabei eine Asymmetrie der Massen von Elektronen und Löchern im Leitungs- und Valenzband hervorrufen und dadurch zusätzliche Talbeiträge zum magnetischen Moment erzeugen [137, 395]. Für Selenide wurden ebenfalls g-Faktoren von 4 für Exziton und Trion berichtet [226, 229, 231, 232].



**Abbildung 6.10:** Energetische Aufspaltung zwischen  $\sigma^+$ - und  $\sigma^-$ -polarisierter Emission für die einzelnen exzitonischen Zustände für Magnetfelder bis 7 T der freien exzitonischen Übergänge (a) und der gebundenen exzitonischen Übergänge (b). Die Probentemperatur betrug 2 K. Aus der ermittelten Steigung der Ausgleichsgeraden wurde der g-Faktor extrahiert.

Dass sich vergleichbare Werte für Trionen und Exzitonen finden lassen, ist zu erwarten, da die Aufspaltung größtenteils durch die Unterschiede in den Talbeiträgen zwischen Anfangs- und Endzustand zustande kommt. Die Beiträge des Spins sollten zu vernachlässigen sein, da der optische Übergang zwischen Bändern mit gleicher Spinorientierung stattfindet. Es wurden zudem leicht höhere g-Faktoren für das Trion berichtet [230, 231]. Eine, von der Position abhängige, Aufspaltung in zwei verschiedene g-Faktoren wie in [230] berichtet, konnte nicht festgestellt werden. Auch konnte keine feldabhängige Änderung des g-Faktors beobachtet werden, wie von [394] bei Feldern ab 18 T berichtet. Für derartige Effekte waren die verwendeten Felder höchstwahrscheinlich zu gering.

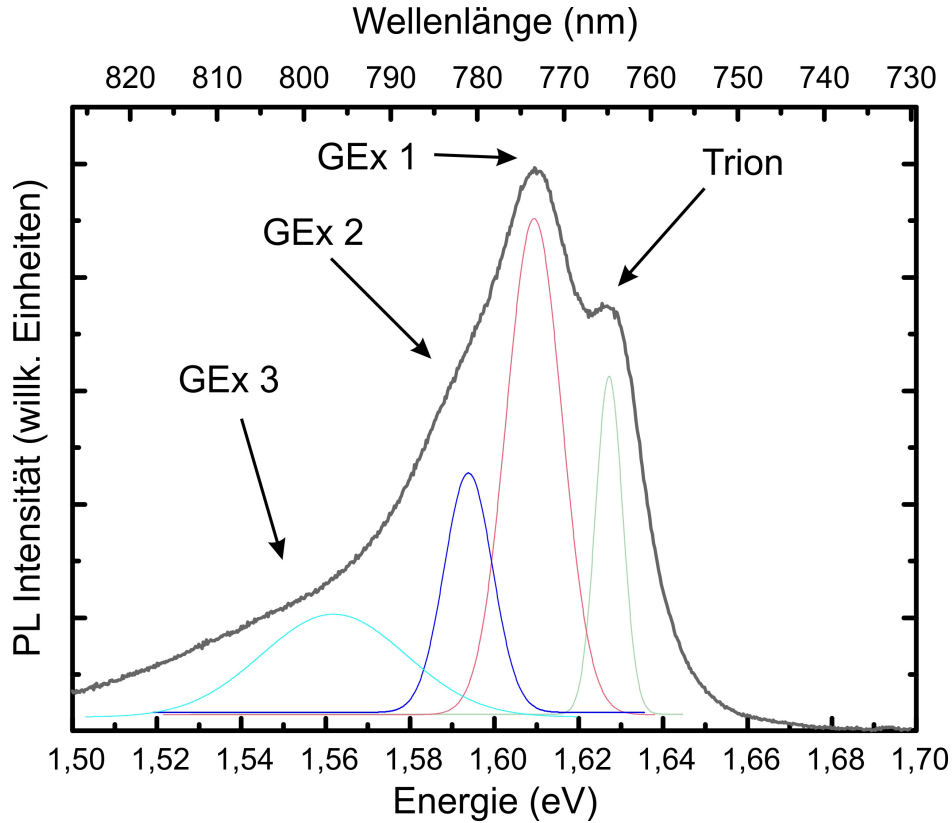
Für die gebundenen Exzitonenzustände der CVD-WS<sub>2</sub>-Proben ergeben sich Abweichungen der g-Faktoren von denen der freien Exzitonen und des Trions. Für die Probe auf SiO<sub>2</sub> ergeben sich für die drei gebundenen Exzitonenzustände Aufspaltungen von  $\Delta E_{\text{Geb. Ex}_1} = 250,4 \mu\text{eV/T}$ ,  $\Delta E_{\text{Geb. Ex}_2} = 230,2 \mu\text{eV/T}$  und  $\Delta E_{\text{Geb. Ex}_3} = 142,8 \mu\text{eV/T}$  und zugehörige g-Faktoren von  $g_{\text{Geb. Ex}_1} = 4,33$ ,  $g_{\text{Geb. Ex}_2} = 3,98$  und  $g_{\text{Geb. Ex}_3} = 2,42$ . Für die WS<sub>2</sub>-Probe auf Saphir ergeben sich ebenfalls Abweichungen vom Wert des freien Exzitons und des Trions. Für die drei gebundenen Zustände ließen sich hier Aufspaltungen von  $\Delta E_{\text{Geb. Ex}_1} = 285,7 \mu\text{eV/T}$ ,  $\Delta E_{\text{Geb. Ex}_2} = 271,4 \mu\text{eV/T}$  und  $\Delta E_{\text{Geb. Ex}_3} = 200,1 \mu\text{eV/T}$  und die g-Faktoren  $g_{\text{Geb. Ex}_1} = 4,94$ ,  $g_{\text{Geb. Ex}_2} = 4,70$  und  $g_{\text{Geb. Ex}_3} = 3,46$  finden. Hier ergeben sich somit sowohl größere als auch kleinere Werte für den g-Faktor verglichen zu Exziton und Trion. Die Fehler bei der Bestimmung der Änderung der Aufspaltung mit steigendem Feld und daraus resultierend auch des g-Faktors sind hauptsächlich durch die Genauigkeit bestimmt, mit der es möglich war

WS <sub>2</sub> (Saphir)		
Resonanz	$\Delta E/T$ ( $\mu\text{eV}/\text{T}$ )	g-Faktor
Exziton	$231,4 \pm 5,0$	$4,00 \pm 0,09$
Trion	$230,1 \pm 5,0$	$3,98 \pm 0,09$
geb. Exziton <sub>1</sub>	$285,7 \pm 15,0$	$4,94 \pm 0,27$
geb. Exziton <sub>2</sub>	$271,4 \pm 15,0$	$4,70 \pm 0,27$
geb. Exziton <sub>3</sub>	$200,1 \pm 15,0$	$3,46 \pm 0,27$
WS <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> )		
Resonanz	$\Delta E/T$ ( $\mu\text{eV}/\text{T}$ )	g-Faktor
Exziton	$227,9 \pm 7,5$	$3,94 \pm 0,13$
Trion	$225,1 \pm 7,5$	$3,89 \pm 0,13$
geb. Exziton <sub>1</sub>	$250,4 \pm 15,0$	$4,33 \pm 0,27$
geb. Exziton <sub>2</sub>	$230,2 \pm 15,0$	$3,98 \pm 0,27$
geb. Exziton <sub>3</sub>	$142,8 \pm 15,0$	$2,42 \pm 0,27$

**Tabelle 6.2:** Übersicht über die ermittelten energetischen Aufspaltungen im Magnetfeld für beide WS<sub>2</sub>-Proben und die zugehörigen g-Faktoren. Oben sind die Werte für die WS<sub>2</sub>-Probe auf Saphir aufgelistet, unten die der WS<sub>2</sub>-Probe auf SiO<sub>2</sub>. Die Fehler ergeben sich durch die Ungenauigkeit in der Bestimmung der Gaußkurven beim Fitten

das Zentrum der jeweiligen Gaußkurve für den einzelnen Übergang festzulegen. Der Fehler für das Exziton und Trion fällt dabei stets geringer aus als der Fehler der gebundenen Exzitonenzustände, da diese nicht so deutlich sichtbar sind.

Alle Ergebnisse zusammen zeigen einen Trend: Niedrigere Emissionsenergien der gebundenen Exzitonen resultieren aus größeren Bindungsenergien an die Defekte, die zumeist neutrale oder geladene Donor- oder Akzeptorzustände sind. Größere Bindungsenergien sind dabei gleichbedeutend mit einer stärkeren Lokalisierung und führen zu zunehmend kleineren g-Faktoren. Diese Änderungen lassen sich unterschiedlichen Einflüssen der Talbeiträge auf das magnetische Moment des Leitungs- bzw. Valenzbandes zuschreiben. In einer einfachen zwei-Band k·p-Näherung mit gleichen Elektronen- und Lochmassen ( $m_e = m_h$ ) hat dies keinen Einfluss auf die Übergangsenergien. Näherungen, welche über die zwei-Band-Näherung hinaus gehen und mehrere Bänder in die Berechnung mit einbeziehen, liefern unterschiedliche effektive Massen für die Elektronen und Löcher in den Leitungs- bzw. Valenzbändern und direkt damit verbunden auch unterschiedliche Beiträge der Täler zum magnetischen Moment von Elektronen



**Abbildung 6.11:** Photolumineszenzspektrum der  $\text{MoSe}_2$ -Probe auf  $\text{SiO}_2$  ohne angelegtes Feld von bis zu 7 T und einer Probentemperatur von 2 K. Der Trionpeak ist deutlich sichtbar (1,63 eV) und es lassen sich drei gebundene exzitonsche Zustände erkennen (GEx). Jeder Übergang wurde mithilfe einer Gaußkurve angefitet.

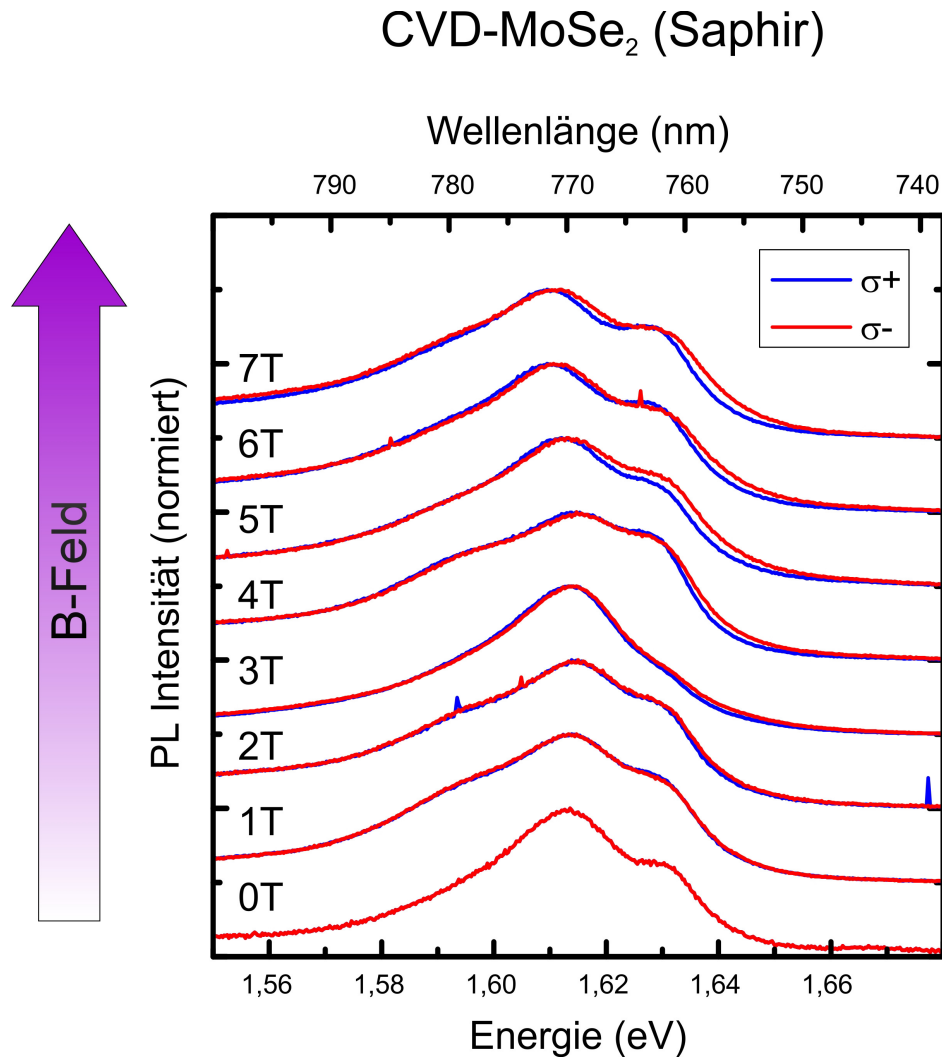
und Löchern [113, 396]. Eine einfache Erklärung für das Zustandekommen der konkreten g-Faktoren ist ohne komplexe Bandstrukturberechnungen nicht mehr möglich.

## 6.2 g-Faktor Bestimmung von $\text{MoSe}_2$ -Monolagen

In diesem Unterkapitel werden ebenfalls magnetfeldabhängige Messungen der Photolumineszenz durchgeführt. Als Material kommt dieses Mal  $\text{MoSe}_2$  zum Einsatz. Dieses ist das TMD, welches die Emission bei der niedrigsten Energie und ebenfalls die geringste Lumineszenzintensität aufweist. Es war dennoch möglich, einige g-Faktoren zu bestimmen.

### 6.2.1 Vorcharakterisierung der Probe

Bei der untersuchten Probe handelt es sich um eine mit dem CVD-Wachstum hergestellte Probe aus  $\text{MoSe}_2$ . Als Substrat diente Saphir. Die Struktur der Probe weist



**Abbildung 6.12:** Photolumineszenzspektren der MoSe<sub>2</sub>-Probe auf SiO<sub>2</sub> bei einem angelegten Feld von bis zu 7 T (in 1 T-Schritten) und einer Probertemperatur von 2 K. Die Detektion erfolgte in  $\sigma^+$ - und in  $\sigma^-$ -polarisierter Basis. Die Spektren wurden auf ihr Maximum normiert und vertikal zur besseren Übersichtlichkeit verschoben.

dabei keine geometrischen Formen auf, sondern sieht im Mikroskopbild ungeordnet aus. Sie ähnelt der WS<sub>2</sub>-Probe am Anfang dieses Kapitels (vgl. Abbildung 6.1 (a)). In Abbildung 6.11 ist das Emissionsspektrum der Probe bei einer Temperatur von 2 K und nach einer Anregung mit einem 532 nm Nd:YAG-Laser (2,33 eV) im Dauerstrichbetrieb gezeigt. Wie auch schon beim CVD-gewachsenen WS<sub>2</sub> wird die Photolumineszenz des MoSe<sub>2</sub> von einer breiten Bande der an Defekte gebundenen Exzitonen dominiert. Bei höheren Energien (1,63 eV) ist deutlich eine weitere Resonanz sichtbar. Dabei handelt es sich in Übereinstimmung mit der energetischen Lage in anderen Studien um trionische Emission [299, 397]. Es lässt sich keine Emission des freien Exzitons feststellen.

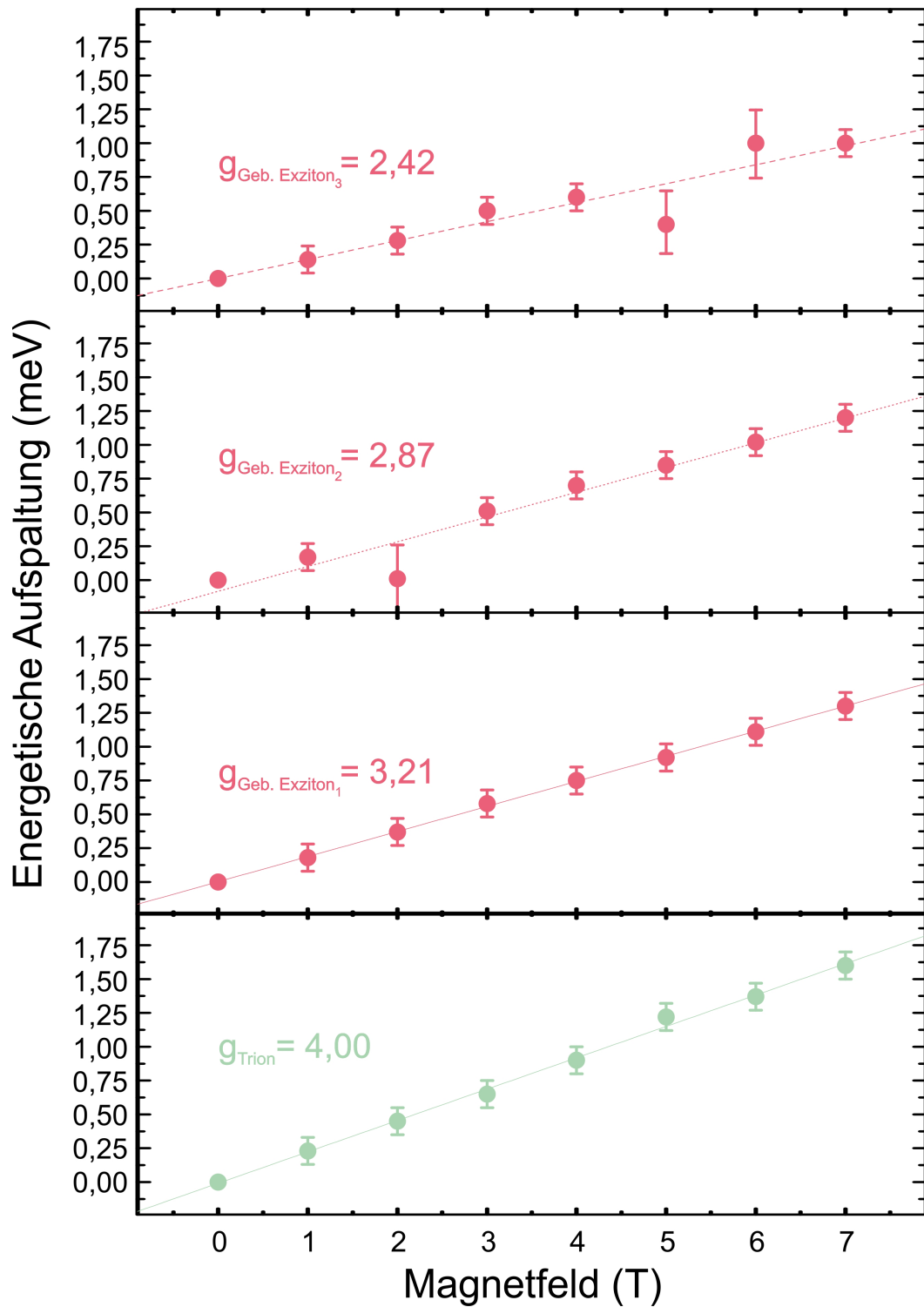
Auch die Betrachtung der Spektren in einer logarithmischen Skala lässt keine weitere höherenergetische Resonanz mehr erahnen. Präzise temperaturabhängige Messungen an MoSe<sub>2</sub> haben gezeigt, dass bei tiefen Temperaturen die trionische Emission dominant wird und die exzitonische Emission verschwindet [398]. Zusätzliche Dotierungen durch das Substrat verstärken noch die trionische Emission, sodass kein freies Exziton sichtbar ist.

### 6.2.2 g-Faktor Bestimmung der exzitonischen Zustände in MoSe<sub>2</sub>

Die einzelnen Banden der Emission wurden analog zur früheren Auswertung von WS<sub>2</sub> wieder mit je einer Gaußkurve je Zustand angefittet. Durch Anlegen eines externen Magnetfeldes in Faraday-Geometrie und gleichzeitiger Messung der Photolumineszenz nach Anregung mit dem grünen 532 nm Nd:YAG-Laser (2,33 eV) in einer links ( $\sigma^-$ )- und einer rechts ( $\sigma^+$ )-zirkular polarisierten Basis, kommt es erneut zu einer sichtbaren Aufspaltung der Zustände. Dies ist in Abbildung 6.12 für angelegte Magnetfelder bis 7 Tesla gezeigt. Alle Messungen wurden bei einer Proben temperatur von 2 K durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden alle Spektren auf ihr Maximum normiert. Wie auch bei den WS<sub>2</sub>-Proben zeigt sich in den nicht-normierten Spektren immer das gleiche Muster. Die  $\sigma^+$ -Komponente weist stets eine höhere Intensität verglichen mit der  $\sigma^-$ -polarisierten Komponente auf. Dies entspricht somit dem, was aufgrund der thermischen Besetzung zu erwarten war.

Die Fits der einzelnen Spektren mit Gaußkurven ergaben dabei erneut die geringste Halbwertsbreite ( $\Gamma$ ) für die trionische Emission (13,89 meV), während die gebundenen exzitonischen Zustände größere Halbwertsbreiten aufwiesen (23-60 meV). Die Halbwertsbreiten wurden während des Fitvorgangs konstant gehalten, um die Zahl der freien Parameter einzuschränken. Zuerst wurden die Spektren ohne angelegtes äußeres Magnetfeld angefittet und von dort angefangen dann die Spektren mit steigendem Magnetfeld angepasst. Aus den so erhaltenen Gaußkurven wurde analog zu den WS<sub>2</sub>-Proben anhand der zentralen Position der Gaußkurven für jede Magnetfeldstärke die Differenz zwischen  $\sigma^+$ - und  $\sigma^-$ -Komponente für jeden Übergang bestimmt. Eine Auftragung der so erhaltenen Differenzen gegen das angelegte Magnetfeld ist in Abbildung 6.13 für das Trion und die drei gebundenen Exzitonenzustände gezeigt. Die Fehlerbalken ergaben sich dabei aus der Ungenauigkeit in der Bestimmung der exakten Position der Gaußkurven. Der Verlauf in Abhängigkeit des Magnetfeldes wurde mit linearen Kurven angefittet und für diese die Steigung bestimmt. Mithilfe der Steigungen ist es nun möglich, nach Gleichung 6.1 den g-Faktor für den jeweiligen Übergang zu bestimmen. Für das Trion ergab sich eine energetische Aufspaltung von  $228,6 \mu\text{eV/T}$ , was einem g-Faktor von 4 entspricht. Dies deckt sich ebenfalls mit Werten aus der Literatur, in der für das Trion ein Wert für den g-Faktor von 4 gefunden wurde [226].





**Abbildung 6.13:** Energetische Aufspaltung der Übergänge der MoSe<sub>2</sub>-Probe auf SiO<sub>2</sub> bei einem angelegten Feld von bis zu 7 T und einer Proben temperatur von 2 K. Durch die Ermittlung der Steigung des lineares Fits wurde der g-Faktor der einzelnen exzitonischen Übergänge bestimmt. Mit steigender Lokalisierung der gebundenen Exzitonen sinkt der resultierende g-Faktor.

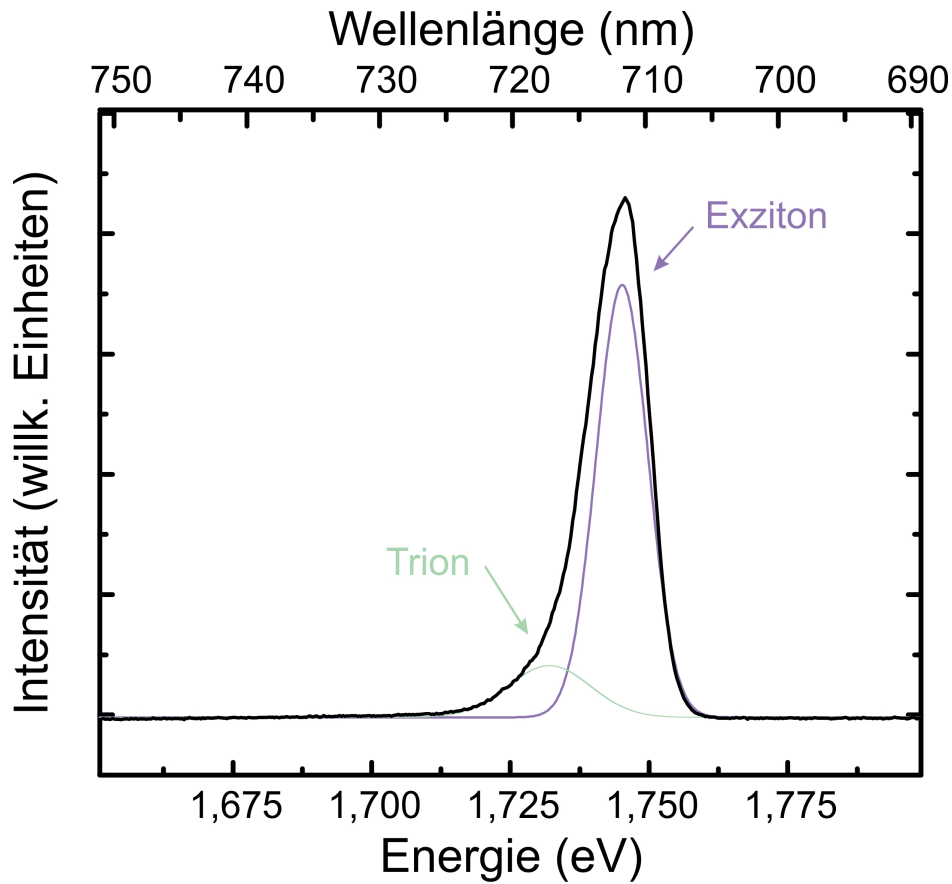
CVD-MoSe <sub>2</sub> (Saphir)		
Resonanz	$\Delta E/T$ ( $\mu\text{eV}/\text{T}$ )	g-Faktor
Trion	$228,61 \pm 5,0$	$4,00 \pm 0,09$
geb. Exziton <sub>1</sub>	$185,7 \pm 15,0$	$3,21 \pm 0,27$
geb. Exziton <sub>2</sub>	$171,4 \pm 15,0$	$2,87 \pm 0,27$
geb. Exziton <sub>3</sub>	$142,9 \pm 15,0$	$2,42 \pm 0,27$

**Tabelle 6.3:** Übersicht über die ermittelten energetischen Aufspaltungen im Magnetfeld für die MoSe<sub>2</sub>-Probe und die zugehörigen g-Faktoren. Die Fehler ergeben sich durch die Ungenauigkeit in der Bestimmung der Gaußkurven beim Fitten.

Interessanter sind die ermittelten Werte für die gebundenen Exzitonen. Hier ergaben sich die drei Steigungen  $185,7 \mu\text{eV}/\text{T}$ ,  $171,4 \mu\text{eV}/\text{T}$  und  $142,9 \mu\text{eV}/\text{T}$ , entsprechend in g-Faktoren  $3,21$ ,  $2,87$  und  $2,41$ . Es zeigt sich wie bei WS<sub>2</sub> erneut ein deutlicher Trend. Die g-Faktoren der gebundenen Exzitonen sind allesamt kleiner als die des Trions bzw. Exzitons [226]. Hier scheinen somit die Tal- und Orbitaleinflüsse stärkeren Einfluss auf den g-Faktor zu haben als bei den freien Exzitonen und Trionen. Mit zunehmender Lokalisierung, das heißt größerer Bindungsenergie, nimmt der g-Faktor wie zuvor bei WS<sub>2</sub> ebenfalls weiter ab. Es zeigt sich, dass der Einfluss der unterschiedlichen Elektronen- und Lochmassen stärker zum Tragen kommt [113, 396]. Die ermittelten Steigungen und daraus resultierenden g-Faktoren sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst.

### 6.3 Kohärenzmessungen an CVD-gewachsenem WSe<sub>2</sub>

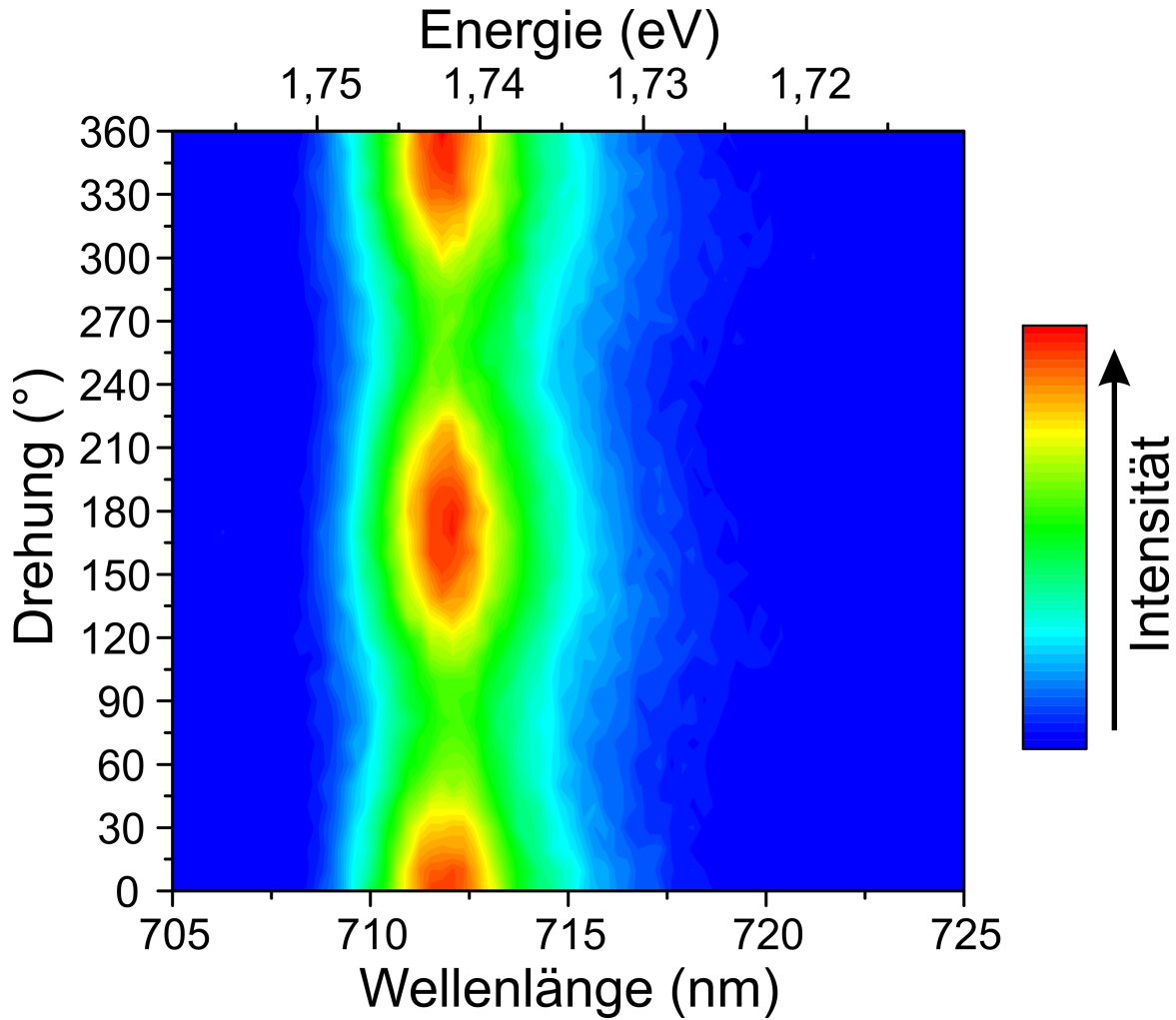
In diesem Teilkapitel sollen, im Gegensatz zu den vorherigen Teilkapiteln, nicht die g-Faktoren der exzitonischen Zustände untersucht werden, sondern es werden Messungen zur Untersuchung der Tal-Kohärenz durchgeführt (für Versuchsaufbau siehe Kapitel 3.2). Die Anregung der Proben erfolgt dabei mit definiert linear polarisiertem Laserlicht. Um energetisch möglichst nah an die Exzitonenresonanz zu kommen, erfolgte die Anregung mit einem Helium-Neon-Laser mit einer Zentralwellenlänge von  $632,8 \text{ nm}$  ( $1,96 \text{ eV}$ ). Dieser weist zudem einen sehr hohen Grad an Polarisation auf, sodass die Anregungspolarisation sehr sauber definiert ist. Die Anregung mit linear polarisiertem Laserlicht erzeugt in der Probe eine Superposition der rechts- und linksdrehenden Zustände im  $K^+$ - und  $K^-$ -Tal [195]. Bei der verwendeten Probe handelt es sich um eine CVD-gewachsene WSe<sub>2</sub>-Probe, welche auf transparentes MgF<sub>2</sub>-Substrat transferiert wurde. Die gleiche Probe wurde bereits in Kapitel 4.2 verwendet und dort genauer vorgestellt. Aufgrund des durchsichtigen Substrates war es möglich, die Probe



**Abbildung 6.14:** Beispielhaftes Photolumineszenzspektrum der WSe<sub>2</sub>-Probe auf MgF<sub>2</sub> bei tiefen Temperaturen (2 K) und nach Anregung mit einem roten Helium-Neon-Laser (632 nm). Aufgrund der Asymmetrie der Lumineszenzbande wurden zwei Gaußfits unter die Kurve gelegt, jeweils eine für das Exziton und eine für das Trion.

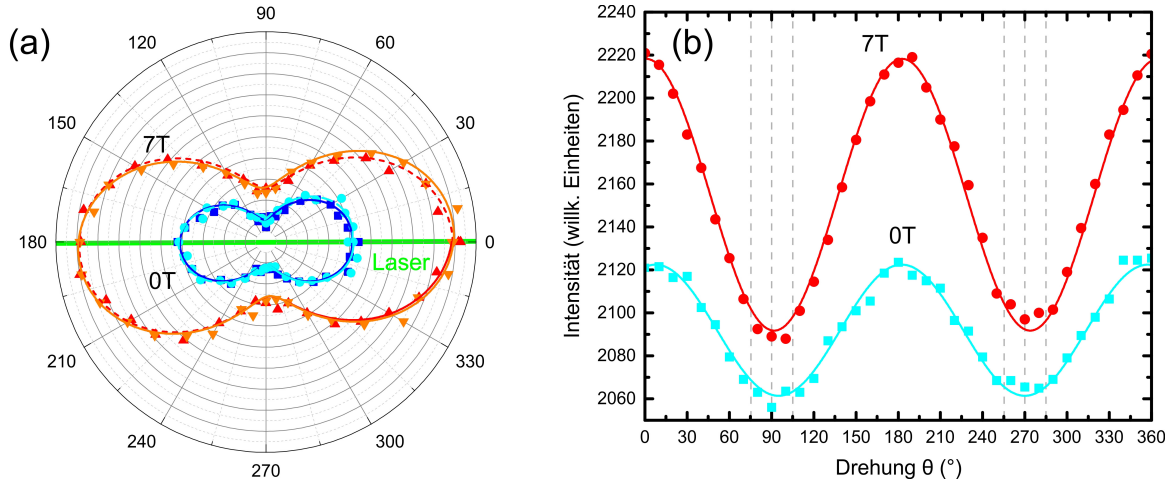
in Transmission anzuregen und in der gleichen Richtung auch die entstandene Photolumineszenz zu vermessen. Die Probentemperatur betrug während aller Messungen konstant 2 K. In Abbildung 6.14 ist ein Photolumineszenzspektrum ohne angelegtes äußeres Magnetfeld der Probe, nach Anregung mit dem Helium-Neon-Laser, gezeigt. Die Emissionsbande hat eine leicht asymmetrische Form, sodass sie mit zwei Gaußkurven angefitet wurde. Es wurde je eine Kurve für das Exziton und das Trion verwendet, deren energetische Lage mit früheren Berichten übereinstimmt [399]. Für die weitere Auswertung wurde stets die Exzitonenbande verwendet. Der anfängliche Grad der linearen Polarisation beträgt  $17 \pm 2\%$ , was sich mit den Polarisationsgraden anderer Messungen deckt [224]. Es existieren jedoch auch Berichte höherer Polarisationsgrade von bis zu 30 % [223].

Es wurden Photolumineszenzmessungen ohne angelegtes Feld und bei maximalem angelegtem magnetischen Feld (7 T) in Faraday-Geometrie durchgeführt. Dabei wurde



**Abbildung 6.15:** 2D-Farbdarstellung aller gemessenen Photolumineszenzspektren der WSe<sub>2</sub>-Probe auf MgF<sub>2</sub> bei 2 K. Auf der y-Achse ist der Drehwinkel der  $\lambda/2$ -Wellenplatte aufgetragen. Es lassen sich deutliche Maxima und Minima als Funktion des Drehwinkels erkennen.

die  $\lambda/2$ -Wellenplatte feinschrittig ( $5^\circ$ ) gedreht und bei jeder Stellung ein Spektrum aufgenommen. Alle für eine Probenposition aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 6.15 gezeigt. Die Spektren sind dabei als 2D-Farbplot als Funktion des Drehwinkels der  $\lambda/2$ -Wellenplatte aufgetragen (bzw. dem doppelten Drehwinkel der Wellenplatte, da die  $\lambda/2$ -Wellenplatte bei Drehung um den Winkel  $\alpha$  die Polarisation um den Winkel  $2\alpha$  dreht). Die Intensität der Spektren wurde nicht normiert und ist durch den Farbverlauf kodiert. In Abhängigkeit des Drehwinkels lassen sich periodisch wiederkehrende Maxima und Minima der Intensität erkennen. Die Maxima der Intensität befinden sich bei  $0^\circ$ ,  $180^\circ$  und wieder bei  $360^\circ$  und so weiter. Mit eingeschaltetem Magnetfeld dreht sich die absolute Lage dieser Maxima gegen die Polarisation des Anregungslasers. Um dies auszuwerten, wurden die Messungen bei 0 T und bei 7 T genommen und jedes



**Abbildung 6.16:** (a) Polardarstellung der ermittelten Photolumineszenzintensität des Exzitons in Abhängigkeit des Drehwinkels der  $\lambda/2$ -Wellenplatte mit und ohne angelegtem Magnetfeld. Es wurden jeweils 2 Probenstellen vermessen. Zusätzlich ist die Polarisation des Anregungslasers in grün eingezeichnet. (b) Für 0 T und 7 T wurde über beide Probenstellen gemittelt und die Intensität in Abhängigkeit des Drehwinkels der  $\lambda/2$ -Wellenplatte aufgetragen. Der Verlauf wurde mithilfe von Gleichung 6.2 angefitzt.

Spektrum mit den beiden Gaußkurven angefitzt. Für das Exziton wurde die Intensität der Gaußkurve (sprich die Amplitude) ermittelt und gegen den dazugehörigen Winkel in einem Polarplot aufgetragen. Dies ist in Abbildung 6.16 (a) zu sehen. Es sind je zwei Datensätze für 0 T und für 7 T eingetragen, da an zwei Probenstellen gemessen wurde. Zusätzlich ist noch die Polarisation des anregenden Helium-Neon-Lasers eingezeichnet. Dieser liegt genau entlang der Verbindungslinie 0° - 180°. Zur genauen Auswertung der Daten wurden die beiden Datensätze zusammengerechnet und so je ein Datensatz für hohes Magnetfeld und ein Datensatz ohne externes Magnetfeld erzeugt. Die Auftragung dieser Werte ist in Abbildung 6.16 (b) gezeigt. Der Kurvenverlauf folgt dabei einem Sinusquadrat-Gesetz [207]:

$$I(\theta) = I_o + A \cdot \sin \left( \pi \cdot \frac{\theta - \theta_0}{w} \right)^2 \quad (6.2)$$

$I_o$  bezeichnet den Mittelwert, um den die Werte oszillieren.  $A$  ist die Auslenkungsamplitude und  $\theta_0$  beschreibt die Verschiebung relativ zur Laserpolarisation. Die Periode der Schwingung  $w$  wurde festgesetzt auf 180°. Die Fits nach Gleichung 6.2 sind ebenfalls in Abbildung 6.16 (b) gezeigt. Aus diesen Fits ließ sich die Drehung in Abhängigkeit des Magnetfeldes bestimmen. Bei maximalem Magnetfeld (7 T) fand sich eine Drehung von 10° verglichen zur Messung ohne Magnetfeld. Dies entspricht einer Drehrate von 1,43°/T. Dieser Wert ist vergleichbar mit dem gefundenen Wert der Drehung für

WS<sub>2</sub> [223], aber kleiner als ein an anderer Stelle gefundener Wert für WSe<sub>2</sub> [224]. Dort wurde eine deutlich größere Drehung von  $3 \pm 0,4$  °/T berichtet. Für MoS<sub>2</sub> wurde eine kleinere Drehrate von  $0,55$  °/T gefunden [144]. Der Ursprung dieses Unterschieds ist völlig unklar. Eventuell spielt das verwendete Substrat (hier MgF<sub>2</sub> verglichen zu SiO<sub>2</sub> in [224]) oder aber die Experimentalgeometrie eine entscheidende Rolle. Die hier gezeigten Messungen wurden in Transmission durchgeführt, während alle anderen Studien ein Reflexionssetup verwendeten.

Ein weiterer Punkt, welcher das erhaltene Ergebnis verändern oder beeinflussen könnte, wäre der Faraday-Effekt [400] sowohl vom Substrat als auch von der WSe<sub>2</sub>-Monolage selbst. Dabei handelt es sich um einen Effekt, der durch das Vorhandensein eines Magnetfelds in der Materie bereits für eine Drehung der Polarisation des einfallenden Lichts sorgt. Da das Licht in Transmissionsgeometrie zuerst das Substrat und dann die WSe<sub>2</sub>-Lage durchdringt, könnte es durch diesen Effekt bereits zur beobachteten Drehung der Polarisation kommen. Natürlich wäre dadurch auch eine Abschwächung der Drehung zu erklären, falls der Faraday-Effekt in entgegengesetzter Richtung zur Drehung der Polarisation durch die Tal-Kohärenz wirkt. Dies wurde noch nicht genauer untersucht.

Die Ursache der Drehung der Polarisation mit steigendem Magnetfeld wird in bisherigen Studien wie folgt erklärt [144, 170, 223, 230]: Durch die lineare Anregung kommt es zu einer Bevölkerung mit Ladungsträgern sowohl im K<sup>+</sup>- als auch im K<sup>-</sup>-Tal. Bei der Emission kommt es zur kohärenten Überlagerung dieser beiden Übergänge mit einem Exzitonen-Pseudospin im Inneren der TMD-Lage. Durch Anlegen eines externen Magnetfeldes kommt es zur Präzession dieses Pseudospins mit der Zeit (innerhalb der Kohärenzzeit). In nicht-zeitaufgelösten Messungen wird stets die Summe aller zeitlichen Zwischenzustände vermessen. Dies resultiert netto in einer Drehung der gemessenen Polarisation.

Hier wird nun eine alternative Erklärung für die gemessene Drehung der Polarisation gegeben, die in allen bisherigen Veröffentlichungen zu diesem Thema noch nicht diskutiert wurde. Bei der Tal-Kohärenz handelt es sich um die kohärente Überlagerung der Emission aus dem K<sup>+</sup> und dem K<sup>-</sup> Tal. Ohne äußeres angelegtes Magnetfeld sind diese, wie früher schon erwähnt, energetisch entartet. Durch das Anlegen eines äußeren Magnetfeldes wird diese Entartung jedoch aufgehoben und es kommt zur Emission aus zwei Zuständen unterschiedlicher Energie, die spektral nicht mehr kohärent sind. Detektiert wird jedoch immer noch an der zuvor ermittelten Energie der entarteten Zustände. Da die Emission nun aus verschiedenen Bereichen der Bandstruktur erfolgt, ist es möglich, dass WSe<sub>2</sub> für die Emission aus K<sup>+</sup> und die Emission aus K<sup>-</sup> einen unterschiedlichen Brechungsindex besitzt. Da ein unterschiedlicher Brechungsindex zugleich eine unterschiedliche Lichtgeschwindigkeit in Materie bedeutet, kann es allein durch

diesen Unterschied bereits zu einer Elliptizität der Emission kommen. Da stets nur in linearer Basis gemessen wird, kommt es so zur Vermessung einer Achse der Ellipse und in Abhängigkeit des angelegten Feldes zu einer unterschiedlich starken Elliptizität und damit einer unterschiedlich starken resultierenden Drehung beim Messen in linearer Basis. Da die Emissionsbanden der beiden Täler breit genug sind, entsteht immer noch eine Überlagerung. Jedoch sollte ab einer genügend hohen Feldstärke, wenn beide Zustände genügend großen Abstand zueinander haben, keine Kohärenz mehr auftreten.





## 7 Zusammenfassung

TMDs sind zweidimensionale atomar dünne Halbleiterschichten. Ziel dieser Arbeit war es, systematische Untersuchungen des Einflusses eines unterliegenden Substrats auf die optischen Eigenschaften von TMDs durchzuführen. Durch Messungen in starken Magnetfeldern bis zu sieben Tesla sollte ein vertiefender Einblick in die dahinter liegende Spinphysik und insbesondere die g-Faktoren erhalten werden.

Beim Betrachten der Emissionsenergien von  $\text{WSe}_2$  ließ sich kein substratspezifischer Trend erkennen. Ein Vergleich der Photolumineszenzspektren von CVD-gewachsenen und exfolierten Proben zeigte eine leichte Rotverschiebung der Emission der CVD-gewachsenen Proben verglichen mit exfolierten Proben. Dies lässt sich auf Verspannung zurückführen. Da das CVD-Wachstum bei sehr hohen Temperaturen stattfindet, kommt es im anschließenden Abkühlprozess aufgrund der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zu einer Verspannung in der gewachsenen TMD-Lage [309]. Diese Verspannung sorgt für eine Verringerung der Bandlücke und damit einhergehend für die rotverschobene Emission [324]. Das Ergebnis bestätigt sich für CVD-gewachsenes  $\text{WS}_2$ .

Die beiden  $\text{WS}_2$  CVD-Proben auf Saphir- und  $\text{SiO}_2$ -Substrat zeigten leicht unterschiedliche Emissionsenergien und eine deutlich verschiedene Kopplung des exzitonischen an das phononische System. So wies die Probe auf Saphir eine leicht verringerte Energie in der Exzitonemission auf, dafür aber eine deutlich stärkere Kopplung an das phononische System des unterliegenden Substrats verglichen mit  $\text{SiO}_2$  als Substrat. Dies liegt an den unterschiedlichen Dotiereinflüssen der Substrate. Die unterschiedliche Ankopplung an das Phononensystem wurde durch temperaturabhängige Messungen der energetischen Lage der einzelnen Banden ermittelt. Genauere Analyse ergab zudem, dass Trionen generell weniger mit dem unterliegenden Substrat interagieren als Exzitonen.

Nach der Untersuchung des Einflusses des umgebenden Substrats wurde der Einfluss der Position einer hBN-Schicht genauer untersucht. Als TMD wurde exfoliertes  $\text{WSe}_2$  auf  $\text{SiO}_2$ -Substrat vermessen. Es ergab sich eine Rotverschiebung der Resonanzen, sobald das  $\text{WSe}_2$  vollständig in hBN eingekapselt oder von einer Seite mit hBN und von der anderen Seite mit  $\text{MoSe}_2$  in einer Heterostruktur bedeckt ist. Einkapselung mit hBN sorgt für eine Verringerung der Halbwertsbreite der Emission. Dieser positive Einfluss auf die optische Qualität von TMD-Monolagen ist bereits bekannt [401].

Durch die Einkapselung kommt es zu einer Verringerung der ungewollten Dotierung durch das unterliegende Substrat. Außerdem sorgt die vollständige Einkapselung für einen Schutz vor adsorbierten Molekülen aus der Umgebung, die wiederum für eine Dotierung sorgen könnten. Dadurch werden die Fluktuationen im Kristallpotential der TMD-Lage geringer und es kommt zur Ausbildung schärferer Resonanzen.

Sobald das  $\text{WSe}_2$  komplett in hBN eingekapselt ist, kommt es zu einer spürbaren Verringerung der Wechselwirkung des exzitonischen mit dem phononischen System. Das hBN sorgt für eine Einschränkung der Exzitonenwellenfunktion (aufgrund größerer Abschirmung) auf die Mitte der Monolage und für eine Verringerung der oberflächen-nahen Killerzentren für die Lumineszenz. hBN ist als sehr glattes Substrat bekannt [272] und kann damit gut mit der TMD-Lage wechselwirken.

Leistungsabhängige zeitaufgelöste Messungen an Proben mit und ohne eine hBN-Zwischenschicht zwischen Substrat und  $\text{WSe}_2$ -Monolage ergaben signifikant unterschiedliches Abklingverhalten. Das Einbringen einer hBN-Zwischenschicht zwischen TMD und Substrat führt zu einem generell schnelleren Abklingen der Photolumineszenz. Zudem kommt es zu einer deutlich erhöhten Exzitonen-Annihilationsrate. Das hBN erhöht entweder die Übergangswahrscheinlichkeit oder es sorgt für neue (nicht-strahlende) Zerfallskanäle, die für einen schnelleren Zerfall sorgen. Letztere sind durch Diffusion oder langreichweitige Dipol-Dipol-Wechselwirkung zugänglich. Maßgeblich bestimmend ist dabei die Diffusion der Exzitonen, allerdings spielt auch die langreichweitige Dipol-Dipol-Wechselwirkung eine Rolle. Beim Betrachten der späten Zerfallszeiten lässt sich feststellen, dass alle Proben mit hBN-Zwischenschicht gleiches Verhalten zeigen. Das Verhalten wird hier vollständig vom unterliegenden Phononensystem des hBNs dominiert. Dies ist erneut auf die erhöhte Wechselwirkung und den Einfluss der hBN-Zwischenschicht zurückzuführen.

Messungen bei sehr hohen Anregungsdichten führen zu einem Sättigungsverhalten der Photolumineszenzintensität ab einer kritischen Anregungsdichte. Diese fällt mit dem Mott-Übergang vom exzitonischen zum Plasma-dominierten Regime zusammen [178]. Ab dieser kritischen Anregungsdichte kommt es zudem zu einer deutlichen Verschnel-lerung des Photolumineszenzabfalls, was das Vorhandsein eines Mott-Übergangs be-stärkt.

Die Ramanspektroskopie ist ein mächtiges Mittel zur Identifizierung der Dicke der Proben. Mit ihr gelang es zweifelsfrei die Monolagedicke aller untersuchten Proben zu bestätigen. Außerdem war es mit ihrer Hilfe möglich, durch Vergleich mit theore-tischen Vorhersagen [134, 329], Verspannungen in den Proben festzustellen. Hier ließ sich jedoch kein substratspezifischer Effekt ausmachen.

CVD-gewachsenes  $\text{WSe}_2$  wurde genauer untersucht: Insbesondere der Unterschied zwi-schen Mono- und Bilagen sowie verschiedene Wachstumsmorphismen der Bilagen stan-

den dabei im Fokus. Die Emission der Bilagen liegt deutlich rot verschoben verglichen mit den Monolagen. Dies ist auf die Verringerung der Bandlücke in der Bilage zurückzuführen [103]. Mit steigender Anregungsleistung kommt es in allen Proben zu einer Rotverschiebung der Emission. Diese Verschiebung wird bei Erreichen des Mott-Übergangs besonders stark. Mit steigender Anregungsleistung kommt es zu zwei konkurrierenden Prozessen. Zum Einen verringert sich mit Erhöhung der Ladungsträgerdichte in der TMD-Lage die Exzitonenbindungsenergie [332], was in einer Blauverschiebung resultiert. Zum Anderen kommt es durch die Anhäufung der Ladungsträger zu einer Renormalisierung der Bandlücke [332], was eine kleinere Bandlücke und somit eine Rotverschiebung zur Folge hat. Der zweite Prozess überwiegt dabei die Verringerung der Bindungsenergie in Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen [402] und Ergebnissen aus Anrege-Abfrage-Experimenten [178]. Bilagen weisen eine leicht erhöhte kritische Dichte auf, was durch eine höhere mögliche Exzitonenanzahl im Material erklärt werden kann. Ein Substrateinfluss war jedoch nicht messbar.

Bei den CVD-gewachsenen  $\text{WSe}_2$ -Bilagen wurden die zwei Wachstumsstapelfolgen AA und AB identifiziert. Mithilfe der Ramanspektroskopie ist es möglich Mono- von Bilagen zu unterscheiden, jedoch war es nicht möglich die beiden Stapelfolgen voneinander zu unterscheiden. Mithilfe der Reflektionsspektroskopie konnten höhere Exzitonenzustände (bis D-Exziton) vermessen werden. Die Resonanzen der AB-Stapelfolgen liegen rot verschoben gegenüber den AA-Stapelfolgen und den Monolagen. Hier verhält sich die AA-Stapelfolge mehr wie eine Monolage, während die AB-Stapelfolge sich mehr wie eine echte Bilage mit indirekter Bandlücke verhält. Messungen in Abhängigkeit der Anregungsdichte ergaben drei Bereiche für die Zerfallszeiten. Der erste Bereich wird von exzitonischer Emission dominiert, der zweite Bereich ist ein Übergangsbereich zwischen exzitonischer und Plasma-dominierte Emission und im dritten Bereich kommt es zu einer Sättigung der Absorption und damit verbundener konstanter Zerfallsrate. Der Übergang zwischen den ersten beiden Bereichen ist dabei übereinstimmend mit dem zuvor gefundenen Mott-Übergang. Der Übergang zum letzten Bereich lässt sich mit einer an anderer Stelle gefundenen Besetzungsinversion in Zusammenhang bringen [178].  $\text{WSe}_2$ -Monolagen und AA-Bilagen verhalten sich dabei nahezu gleich, während die AB-Stapelfolge ein deutlich unterschiedliches Verhalten zeigt. Hier zeigt sich erneut, dass es sich bei der AA-Stapelfolge mehr um eine Stapelung zweier Monolagen denn um eine echte Bilage handelt. Somit ist es gelungen, spektroskopische Unterschiede zwischen verschiedenen Stapelfolgen des Materials  $\text{WSe}_2$  zu messen.

In starken Magnetfeldern wurden die g-Faktoren der einzelnen exzitonischen Übergänge bestimmt. Probenübergreifend ergab sich dabei für CVD-gewachsenes  $\text{WS}_2$  sowohl für das Exziton als auch für das Trion ein Wert von 4, was sich mit früheren Werten aus der Literatur deckt [170, 175]. Für  $\text{MoSe}_2$  wurden ebenfalls die g-Faktoren

einer CVD-gewachsenen Probe bestimmt. Das Trion liefert auch den bereits bekannten Wert von 4. Der g-Faktor für das Exziton ließ sich nicht bestimmen, da dieses bei tiefen Temperaturen zugunsten des Trions verschwindet. Des Weiteren gelang es erstmalig im Rahmen dieser Arbeit, die g-Faktoren der gebundenen exzitonischen Zustände zu bestimmen. Für die gebundenen Exzitonen weichen diese vom Wert 4 teils deutlich ab und offenbaren unterschiedliche effektive Massen dergleichen. Für die g-Faktoren der gebundenen Zustände in  $\text{WS}_2$  fanden sich 4,94, 4,70 und 3,46 auf Saphirsubstrat. Bei  $\text{SiO}_2$ -Substrat ergaben sich 4,33, 3,98 und 2,42 für die drei gebundenen exzitonischen Zustände. Für  $\text{MoSe}_2$  auf Saphirsubstrat konnten 3,21, 2,87 und 2,42 gemessen werden. Dabei zeigt sich ein eindeutiger Trend. Mit zunehmender Bindungsenergie und damit einhergehend steigender Lokalisierung sinkt der g-Faktor sowohl für  $\text{MoSe}_2$  als auch für  $\text{WS}_2$  ab. Hier scheinen die Einflüsse der Täler und Orbitale zunehmend stärker ins Gewicht zu fallen und eine über das zwei-Bänder-Modell hinausgehende Betrachtung mit unterschiedlichen Massen für Elektronen und Löcher wird notwendig zur korrekten Beschreibung dieses Effektes.

Im letzten Teil dieser Arbeit wurden Messungen zur Tal-Kohärenz an  $\text{WSe}_2$  durchgeführt. Dabei kam eine CVD-gewachsene  $\text{WSe}_2$ -Probe auf  $\text{MgF}_2$ -Substrat zum Einsatz. Nach Anregung mit linear polarisiertem Laserlicht, wies die Emission ebenfalls einen linearen Polarisationsgrad von knapp 17 % auf. Es ist hier zum aller ersten Mal in Transmissionsgeometrie gelungen, eine Tal-Kohärenz zwischen den beiden rechts- und linkszirkular polarisierten Übergängen aus dem  $K^+$ - und  $K^-$ -Tal zu erzeugen. Mit eingeschaltetem Magnetfeld dreht sich die Polarisation der Emission mit einer Rate von  $1,43^\circ/\text{T}$  gegen die Anregungspolarisation des verwendeten Lasers. In der Literatur wurden sowohl größere als auch kleinere Drehraten in Reflektionsmessungen berichtet [144, 224]. Die Drehung der Polarisation mit steigendem Magnetfeld wird in der Literatur bis jetzt mit einer Drehung des Exzitonen-Pseudospins erklärt. In nicht-zeitaufgelösten Messungen lässt sich die Überlagerung aller Zwischenzustände vermessen, was netto zu einer Drehung der Polarisation führt [144, 170].

Hier wird ein neuer, so bisher in der Literatur noch nicht diskutierter, Erklärungsansatz für die Ursache der beobachteten Drehung mit steigendem Feld präsentiert. Dadurch dass es zur Überlagerung zweier vorher entarteter Übergänge kommt, liegen diese bei angelegtem Magnetfeld bei verschiedenen Energien. Da die Brechungsindizes für unterschiedliche Energien aber ebenfalls unterschiedlich sein können, kann dies bereits eine Elliptizität in der Emission herbeiführen. Da in linearer Basis gemessen wird, lässt sich dadurch die gemessene Drehung erklären. Zur genauen Klärung sind weitere Messungen nötig. Ob die verwendete Versuchsgeometrie oder das verwendete Substrat einen Einfluss auf die Drehrate haben, konnte nicht abschließend geklärt werden. Auch ein etwaiger Einfluss des Faraday-Effektes muss noch ausgetestet werden.

## 8 Summary (Chapter 7 in English)

In the last few years two dimensional transition-metal dichalcogenides (TMDs) have attracted great attention due to their outstanding optical and electrical properties. As they are atomically thin, the environment should play a crucial role concerning these properties. It was the aim of this thesis to investigate the influence of the substrate material on the optical properties of TMD monolayers and bilayers. Furthermore measurements in high external magnetic fields were conducted in order to get a deeper insight into the spin physics and to determine the g-factors of TMDs.

When looking at the emission energies of WSe<sub>2</sub> on different substrates, no clear trend could be observed. A comparison of the photoluminescence spectra of CVD-grown and exfoliated samples revealed a slight red shift for the CVD-grown samples' emission. The reason for this is strain. As CVD-growth takes place at elevated temperatures, the following cooling process introduces strain due to the different heat expansion coefficients of substrate and TMD [309]. Strain causes a reduction of the quasi-particle band gap and therefor red shifted emission [324].

When comparing the two CVD-grown WS<sub>2</sub> samples on sapphire and SiO<sub>2</sub> substrate, small differences in the emission properties are seen. WS<sub>2</sub> on sapphire shows a slightly red shifted emission but exhibits a stronger coupling to the phonon system compared to SiO<sub>2</sub> substrate. This is due to different doping caused by the substrate material. The phonon coupling was evaluated by measuring the temperature dependence of the energetic position for each emission band. Further analysis showed that trions in general interact less with the underlying phonon system than excitons do.

After looking at the influence of the surrounding substrate material, the influence of an introduced hBN buffer layer was investigated. A red shift was observed when WSe<sub>2</sub> was encapsulated with hBN or fully covered by hBN on the one side and by another TMD on the other side. Encapsulation causes the line width to shrink. This positive influence of hBN on the optical properties of TMDs is known from other literature [401]. By encapsulating the monolayer TMD the external doping by the substrate is lowered. Furthermore, full encapsulation protects the monolayer from chemisorption of ambient molecules, that could cause additional unintended doping. This lowers the fluctuations in the crystal potential and sharpens the emission.

Fully encapsulation with hBN also lowers the interaction of the excitonic system of the TMD with the phononic system by reducing the excitonic wave function to the middle

of the monolayer or by reducing the surface induced gap states. As a very smooth material hBN is in good contact with the TMD to do so [272].

Pump-dependent time-resolved measurements on WSe<sub>2</sub> samples with and without an intermediate hBN buffer layer showed significantly different behavior. An hBN buffer layer causes the decay to become faster. The exciton annihilation rate is increased, too. hBN raises the transition probability or opens up new (non-radiative) decay channels and causes the luminescence to decay faster. The latter is accessible by measuring the exciton diffusion and the long-ranged dipole-dipole interaction. Hereby exciton diffusion seems to be more decisive. When looking at later times, all samples with an intermediate hBN buffer layer show the same behavior. This repeatedly can be explained by the enhanced interaction of the TMD layer with the smooth hBN surface.

Very high pump powers let the photoluminescence intensity saturate. This is in conjunction with the Mott-transition from the excitonic to a plasma-dominated regime found elsewhere [178]. Above a critical value the decay times decrease rapidly, further supporting this assumption.

Raman spectroscopy is a great tool for identifying the sample's thickness. Monolayer thickness could be confirmed for all investigated samples. By comparing the Raman spectra with theoretical predictions [134, 329], it was possible to identify strain in the samples, although no significant influence of the substrate material was found.

CVD-grown WSe<sub>2</sub> was further analyzed, in particular the difference between mono- and bilayers and different stacking themes were investigated. The bilayer emission is red shifted compared to the monolayer emission. This is due to the reduction of the band gap in the bilayer [103]. With increasing pump power the emission is red shifted for all samples. This red shift becomes more pronounced when reaching the critical pump density for the Mott transition. By increasing the pump power two competitive effects occur. On the one side the exciton binding energy is lowered by increasing the carrier density [332], which causes a blue shift. On the other side the band gap renormalizes due to the higher carrier density leading to a reduction of the band gap and therefore a red shift of the emission [332]. The latter effect seems to predominate in conjunction with theoretical predictions [402] and former results from pump-probe experiments [178]. Bilayers show an overall higher critical pump power value caused by the higher possible exciton counting in these two layers. Nevertheless, no substrate specific influence concerning the critical pump density was observed.

In the CVD-grown samples there are two prominent stacking themes observable named AA- and AB-stacking. By means of Raman spectroscopy monolayers could clearly be distinguished from bilayers, but it was not possible to see differences between the two bilayer stacking configurations. Higher excitonic transitions (up to D-exciton) were measured by reflection contrast spectroscopy. The AB resonances are red shifted

compared to the monolayer and the AA stacking. The AA stacking is more monolayer-like whereas the AB stacking behaves more like a real bilayer with indirect band gap. Pump-dependent measurements reveal three regions concerning the decay constants. The first region is dominated by excitonic emission, the second region is an intermixture of excitonic and plasma-dominated emission, and the third region is defined by a saturated absorption and therefor constant decay times. The transition from the first to the second region coincides with the found Mott transition whereas the transition from the second to the third region coincides with an already found population inversion [178]. Monolayer and AA stacking show very similar behavior in contrast to the AB stacking that shows strongly different behavior confirming the more bilayer-like qualities of the AB stacking. Overall it was possible to measure spectroscopic differences between different stacking themes.

With the help of strong magnetic fields the g-factors for the individual excitonic transitions were measured. For both CVD-grown  $\text{WS}_2$  samples, as well as for a CVD-grown  $\text{MoSe}_2$  sample, the excitonic and trionic g-factors were found to be 4 in conjunction with earlier studies [170, 175]. For  $\text{MoSe}_2$  no excitonic g-factor could be measured as the exciton vanishes at low temperatures. Furthermore, for the first time ever, it was possible to measure the g-factors for bound excitonic states in TMDs. Surprisingly, the measured values differ clearly from the value 4 obtained for free excitons and trions, revealing deviations in their effective masses. For the g-factors of the bound excitonic states in  $\text{WS}_2$  on sapphire substrate 4.33, 3.98, and 3.46 were found. On  $\text{SiO}_2$  substrate 4.33, 3.98, and 2.42 were found for the three bound excitonic states.  $\text{MoSe}_2$  on sapphire substrate produced 3.21, 2.87, and 2.42 as g-factors. The results strongly indicate a tendency. With larger binding energy and therefor stronger localization of the excitons the g-factor becomes smaller. Corrections beyond the two band model have to be taken into account, leading to different effective masses and different valley and orbital contributions.

In the last part of this thesis measurements of the valley coherence on a CVD-grown  $\text{WSe}_2$  sample on  $\text{MgF}_2$  substrate were carried out. After pumping with linearly-polarized laser-light the emission also showed a certain degree (17 %) of polarization. Here, for the first time, this coherent superposition of left-handed and right-handed circularly polarized light was measured in a transmission geometry. By applying an external magnetic field, the emission polarization turns against the polarization of the pump laser with a rate of  $1,43^\circ/\text{T}$ . In literature both higher and smaller values are reported [144, 170].

In Literature the rotation of the polarization with increasing magnetic field is assigned to the rotation of the in-plane exciton-pseudospin. In steady-state experiments the sum of all intermediate states is measured, leading to a net rotation [144, 170].

Here, a new explanation is given. Due to the breaking of the degeneracy between the two emitting states, they emit at different energies by applying an external magnetic field. As the index of refraction for different energies can be different, this could introduce an ellipticity in the emission and therefor explain the observed shift with applied magnetic field when measuring in a linear polarized basis. For final clarification more measurements are needed. Also the possible influence of the Faraday effect of substrate and TMD has to be carried out.



# Literaturverzeichnis

- [1] J. Bardeen, W. Brattain, The Transistor, A Semiconductor Triode, *Proceedings of the IEEE*, **86**(1), 29 (1948).
- [2] T. H. Maiman, Stimulated Optical Radiation in Ruby, *Nature*, **187**(4736), 493 (1960).
- [3] R. Murison, *Semiconductor Laser Overview*, 387–392, Springer US, Boston, MA (1995).
- [4] G. Moore, Cramming More Components Onto Integrated Circuits, *Electronics*, **38**(8), 114 (1965).
- [5] H. Rong, A. Liu, R. Jones, O. Cohen, D. Hak, R. Nicolaescu, A. Fang, M. Panniccia, An all-silicon Raman laser, *Nature*, **433**(7023), 292 (2005).
- [6] L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò, F. Priolo, Optical gain in silicon nanocrystals, *Nature*, **408**(6811), 440 (2000).
- [7] M. Lipson, Guiding, modulating, and emitting light on Silicon-challenges and opportunities, *Journal of Lightwave Technology*, **23**(12), 4222 (2005).
- [8] B. Kunert, K. Volz, W. Stolz, *Properties and Laser Applications of the GaP-Based (GaNAsP)-Material System for Integration to Si Substrates*, 317–341, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2008).
- [9] K. J. Tielrooij, J. C. Song, S. A. Jensen, A. Centeno, A. Pesquera, A. Zurutuza Elorza, M. Bonn, L. S. Levitov, et al., Photoexcitation cascade and multiple hot-carrier generation in graphene, *Nature Physics*, **9**(4), 248 (2013).
- [10] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz, Atomically Thin MoS<sub>2</sub>: A New Direct-Gap Semiconductor, *Physical Review Letters*, **105**(13), 136805 (2010).
- [11] K. F. Mak, J. Shan, Photonics and optoelectronics of 2D semiconductor transition metal dichalcogenides, *Nature Photonics*, **10**(4), 216 (2016).
- [12] H. Li, J. Wu, Z. Yin, H. Zhang, Preparation and Applications of Mechanically Exfoliated Single-Layer and Multilayer MoS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> Nanosheets, *Accounts of Chemical Research*, **47**(4), 1067 (2014).
- [13] U. Wurstbauer, B. Miller, E. Parzinger, A. W. Holleitner, Light–matter interaction in transition metal dichalcogenides and their heterostructures, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **50**(17), 173001 (2017).
- [14] B. Zhu, X. Chen, X. Cui, Exciton Binding Energy of Monolayer WS<sub>2</sub>, *Scientific Reports*, **5**(1), 9218 (2015).

- [15] A. Hanbicki, M. Currie, G. Kioseoglou, A. Friedman, B. Jonker, Measurement of high exciton binding energy in the monolayer transition-metal dichalcogenides WS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>, *Solid State Communications*, **203**, 16 (2015).
- [16] S. A. Wolf, Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future, *Science*, **294**(5546), 1488 (2001).
- [17] M. Buscema, G. A. Steele, H. S. J. van der Zant, A. Castellanos-Gomez, The effect of the substrate on the Raman and photoluminescence emission of single-layer MoS<sub>2</sub>, *Nano Research*, **7**(4), 561 (2014).
- [18] C. Kittel, S. Hunklinger, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag (2013).
- [19] C. Klingshirn, *Semiconductor Optics*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2007).
- [20] P. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, Springer Berlin Heidelberg (2005).
- [21] H. Ibach, H. Lüth, *Festkörperphysik: Eine Einführung in die Grundlagen*, Springer Berlin Heidelberg (2013).
- [22] F. Hoffmann, *Faszination Kristalle und Symmetrie - Einführung in die Kristallographie*, Springer Spektrum, Wiesbaden, Germany (2016).
- [23] A. Bravais, Mémoire sur les systèmes formés par des points distribués régulièrement sur un plan ou dans l'espace, *Journal de l'Ecole Polytechnique*, **1** (1850).
- [24] H. S. E. Nickel, *Strunz Mineralogical Tables. Ninth Edition*, Schweizerbart Science Publishers, Stuttgart, Germany (2001).
- [25] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Moleküle, *Annalen der Physik*, **389**(20), 457 (1927).
- [26] F. Bloch, Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern, *Zeitschrift für Physik*, **52**(7), 555 (1929).
- [27] A. Debernardi, Phonon linewidth in III-V semiconductors from density-functional perturbation theory, *Physical Review B*, **57**(20), 12847 (1998).
- [28] G. Nilsson, G. Nelin, Study of the Homology between Silicon and Germanium by Thermal-Neutron Spectrometry, *Physical Review B*, **6**(10), 3777 (1972).
- [29] B. N. Brockhouse, P. K. Iyengar, Normal Modes of Germanium by Neutron Spectrometry, *Physical Review*, **111**(3), 747 (1958).
- [30] C. V. Raman, A new class of spectra due to secondary radiation, *Indian Journal of Physics*, **2**, 387 (1928).
- [31] C. V. Raman, K. Krishnan, Polarisation of Scattered Light-quanta, *Nature*, **122**(3066), 169 (1928).

- [32] C. V. Raman, A change of wavelength in light scattering, *Nature*, **121**, 619 (1928).
- [33] R. Peierls, Zur Theorie der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit von Metallen, *Annalen der Physik*, **396**(2), 121 (1930).
- [34] W. Pauli, Über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen im Atom mit der Komplexstruktur der Spektren, *Zeitschrift für Physik*, **31**(1), 765 (1925).
- [35] A. H. Wilson, The Theory of Electronic Semi-Conductors, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **133**(822), 458 (1931).
- [36] R. S. Knox, *Introduction to Exciton Physics*, 183–245, Springer US, Boston, MA (1983).
- [37] S. B. Nam, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. J. Almassy, T. C. Collins, C. M. Wolfe, Free-exciton energy spectrum in GaAs, *Physical Review B*, **13**(2), 761 (1976).
- [38] M. Knupfer, Exciton binding energies in organic semiconductors, *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, **77**(5), 623 (2003).
- [39] G. Weiser, Stark effect of one-dimensional Wannier excitons in polydiacetylene single crystals, *Physical Review B*, **45**(24), 14076 (1992).
- [40] R. Kersting, U. Lemmer, M. Deussen, H. J. Bakker, R. F. Mahrt, H. Kurz, V. I. Arkhipov, H. Bässler, et al., Ultrafast field-induced dissociation of excitons in conjugated polymers, *Physical Review Letters*, **73**(10), 1440 (1994).
- [41] Y. Yang, Q. Pei, A. J. Heeger, Efficient blue light-emitting diodes from a soluble poly(para-phenylene): Internal field emission measurement of the energy gap in semiconducting polymers, *Synthetic Metals*, **78**(3), 263 (1996).
- [42] I. Hill, A. Kahn, Z. Soos, R. Pascal, Jr, Charge-separation energy in films of  $\pi$ -conjugated organic molecules, *Chemical Physics Letters*, **327**(3-4), 181 (2000).
- [43] M. Knupfer, H. Peisert, T. Schwieger, Band-gap and correlation effects in the organic semiconductor Alq<sub>3</sub>, *Physical Review B*, **65**(3), 033204 (2001).
- [44] P. D. Cunningham, A. T. Hanbicki, K. M. McCreary, B. T. Jonker, Photoinduced Bandgap Renormalization and Exciton Binding Energy Reduction in WS<sub>2</sub>, *ACS Nano*, **11**(12), 12601 (2017).
- [45] A. Chernikov, T. C. Berkelbach, H. M. Hill, A. Rigosi, Y. Li, O. B. Aslan, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen, et al., Exciton Binding Energy and Nonhydrogenic Rydberg Series in Monolayer WS<sub>2</sub>, *Physical Review Letters*, **113**(7), 076802 (2014).

- [46] I. Kylänpää, H.-P. Komsa, Binding energies of exciton complexes in transition metal dichalcogenide monolayers and effect of dielectric environment, *Physical Review B*, **92**(20), 205418 (2015).
- [47] J. Golden, M. McMillan, R. T. Downs, G. Hystad, I. Goldstein, H. J. Stein, A. Zimmerman, D. A. Sverjensky, et al., Rhenium variations in molybdenite ( $\text{MoS}_2$ ): Evidence for progressive subsurface oxidation, *Earth and Planetary Science Letters*, **366**, 1 (2013).
- [48] J. Wilson, A. Yoffe, The transition metal dichalcogenides discussion and interpretation of the observed optical, electrical and structural properties, *Advances in Physics*, **18**(73), 193 (1969).
- [49] L. F. Mattheiss, Band structures of transition-metal-dichalcogenide layer compounds, *Physical Review B*, **8**(8), 3719 (1973).
- [50] P. R. Wallace, The band theory of graphite, *Physical Review*, **71**(9), 622 (1947).
- [51] K. S. Novoselov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, **306**(5696), 666 (2004).
- [52] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature*, **438**(7065), 197 (2005).
- [53] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, P. Kim, Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene, *Nature*, **438**(7065), 201 (2005).
- [54] K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov, A. K. Geim, Two-dimensional atomic crystals, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **102**(30), 10451 (2005).
- [55] A. Jorio, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus (Herausgeber) *Carbon Nanotubes*, Band 111 in *Topics in Applied Physics*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg (2008).
- [56] F. Schwierz, Graphene transistors, *Nature Nanotechnology*, **5**(7), 487 (2010).
- [57] X. Li, W. Chen, S. Zhang, Z. Wu, P. Wang, Z. Xu, H. Chen, W. Yin, et al., 18.5% efficient graphene/GaAs van der Waals heterostructure solar cell, *Nano Energy*, **16**, 310 (2015).
- [58] G. Eda, G. Fanchini, M. Chhowalla, Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material, *Nature Nanotechnology*, **3**(5), 270 (2008).
- [59] A. B. Kuzmenko, E. Van Heumen, F. Carbone, D. Van Der Marel, Universal optical conductance of graphite, *Physical Review Letters*, **100**(11), 2 (2008).

- [60] R. R. Nair, P. Blake, A. N. Grigorenko, K. S. Novoselov, T. J. Booth, T. Stauber, N. M. R. Peres, A. K. Geim, Fine structure constant defines visual transparency of graphene, *Science*, **320**(5881), 1308 (2008).
- [61] D. A. Abanin, S. V. Morozov, L. A. Ponomarenko, R. V. Gorbachev, A. S. Mayorov, M. I. Katsnelson, K. Watanabe, T. Taniguchi, et al., Giant nonlocality near the dirac point in graphene, *Science*, **332**(6027), 328 (2011).
- [62] D. Jansch, I. Ivanov, Y. Zagranyski, I. Duznovic, M. Baumgarten, D. Turchinovich, C. Li, M. Bonn, et al., Ultra-Narrow Low-Bandgap Graphene Nanoribbons from Bromoperylenes - Synthesis and Terahertz-Spectroscopy, *Chemistry - A European Journal*, **23**(20), 4870 (2017).
- [63] Y. Zhang, T. T. Tang, C. Girit, Z. Hao, M. C. Martin, A. Zettl, M. F. Crommie, Y. R. Shen, et al., Direct observation of a widely tunable bandgap in bilayer graphene, *Nature*, **459**(7248), 820 (2009).
- [64] R. F. Frindt, The optical properties of single crystals of WSe<sub>2</sub> and MoTe<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 1107 (1963).
- [65] J. M. Chen, C. S. Wang, Second order Raman spectrum of MoS<sub>2</sub>, *Solid State Communications*, **14**(9), 857 (1974).
- [66] A. R. Beal, H. P. Hughes, Kramers-Kronig analysis of the reflectivity spectra of 2H-MoS<sub>2</sub>, 2H-MoSe<sub>2</sub> and 2H-MoTe<sub>2</sub>, *Journal of Physics C: Solid State Physics*, **12**(5), 881 (1979).
- [67] G. Weiser, Modulation spectroscopy on anisotropic systems, *Surface Science*, **37**(C), 175 (1973).
- [68] E. Fortin, F. Raga, Excitons in molybdenum disulphide, *Physical Review B*, **11**(2), 905 (1975).
- [69] S. Z. Butler, S. M. Hollen, L. Cao, Y. Cui, J. A. Gupta, H. R. Gutiérrez, T. F. Heinz, S. S. Hong, et al., Progress, challenges, and opportunities in two-dimensional materials beyond graphene, *ACS Nano*, **7**(4), 2898 (2013).
- [70] A. Splendiani, L. Sun, Y. Zhang, T. Li, J. Kim, C.-Y. Chim, G. Galli, F. Wang, Emerging Photoluminescence in Monolayer MoS<sub>2</sub>, *Nano Letters*, **10**(4), 1271 (2010).
- [71] Q. H. Wang, K. Kalantar-Zadeh, A. Kis, J. N. Coleman, M. S. Strano, Electronics and optoelectronics of two-dimensional transition metal dichalcogenides., *Nature nanotechnology*, **7**(11), 699 (2012).
- [72] J. Lu, H. Liu, E. S. Tok, C.-H. Sow, Interactions between lasers and two-dimensional transition metal dichalcogenides, *Chem. Soc. Rev.*, **45**(9), 2494 (2016).
- [73] S. Das, M. Dubey, A. Roelofs, High gain, low noise, fully complementary logic inverter based on bi-layer WSe<sub>2</sub> field effect transistors, *Applied Physics Letters*, **105**(8), 083511 (2014).

- [74] Q.-Q. Sun, Y.-J. Li, J.-L. He, W. Yang, P. Zhou, H.-L. Lu, S.-J. Ding, D. Wei Zhang, The physics and backward diode behavior of heavily doped single layer MoS<sub>2</sub> based p-n junctions, *Applied Physics Letters*, **102**(9), 093104 (2013).
- [75] H. Jeong, S. Bang, H. M. Oh, H. J. Jeong, S. J. An, G. H. Han, H. Kim, K. K. Kim, et al., Semiconductor-Insulator-Semiconductor Diode Consisting of Monolayer MoS<sub>2</sub>, h-BN, and GaN Heterostructure, *ACS Nano*, **9**(10), 10032 (2015).
- [76] J. Pu, T. Takenobu, Monolayer Transition Metal Dichalcogenides as Light Sources, *Advanced Materials*, 1707627 (2018).
- [77] J. S. Ross, P. Rivera, J. Schaibley, E. Lee-Wong, H. Yu, T. Taniguchi, K. Watanabe, J. Yan, et al., Interlayer Exciton Optoelectronics in a 2D Heterostructure p-n Junction, *Nano Letters*, **17**(2), 638 (2017).
- [78] S. Jo, N. Ubrig, H. Berger, A. B. Kuzmenko, A. F. Morpurgo, Mono- and Bilayer WS<sub>2</sub> Light-Emitting Transistors, *Nano Letters*, **14**(4), 2019 (2014).
- [79] A. Castellanos-Gomez, R. Van Leeuwen, M. Buscema, H. S. J. Van Der Zant, G. A. Steele, W. J. Venstra, Single-layer MoS<sub>2</sub> mechanical resonators, *Advanced Materials*, **25**(46), 6719 (2013).
- [80] K. F. Mak, K. He, J. Shan, T. F. Heinz, Control of valley polarization in monolayer MoS<sub>2</sub> by optical helicity, *Nature Nanotechnology*, **7**(8), 494 (2012).
- [81] N. Zibouche, A. Kuc, J. Musfeldt, T. Heine, Transition-metal dichalcogenides for spintronic applications, *Annalen der Physik*, **526**(9-10), 395 (2014).
- [82] R. F. Frindt, Single crystals of MoS<sub>2</sub> several molecular layers thick, *Journal of Applied Physics*, **37**(4), 1928 (1966).
- [83] J. Liu, T. W. Lo, J. Sun, C. T. Yip, C. H. Lam, D. Y. Lei, A comprehensive comparison study on the vibrational and optical properties of CVD-grown and mechanically exfoliated few-layered WS<sub>2</sub>, *Journal of Materials Chemistry C*, **5**(43), 11239 (2017).
- [84] S. Tongay, W. Fan, J. Kang, J. Park, U. Koldemir, J. Suh, D. S. Narang, K. Liu, et al., Tuning Interlayer Coupling in Large-Area Heterostructures with CVD-Grown MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> Monolayers, *Nano Letters*, **14**(6), 3185 (2014).
- [85] L. Li, R. Long, O. V. Prezhdo, Why Chemical Vapor Deposition Grown MoS<sub>2</sub> Samples Outperform Physical Vapor Deposition Samples: Time-Domain ab Initio Analysis, *Nano Letters*, **18**(6), 4008 (2018).
- [86] A. M. van der Zande, P. Y. Huang, D. A. Chenet, T. C. Berkelbach, Y. You, G.-H. Lee, T. F. Heinz, D. R. Reichman, et al., Grains and grain boundaries in highly crystalline monolayer molybdenum disulphide, *Nature Materials*, **12**(6), 554 (2013).
- [87] J. Brivio, D. T. L. Alexander, A. Kis, Ripples and Layers in Ultrathin MoS<sub>2</sub> Membranes, *Nano Letters*, **11**(12), 5148 (2011).

- [88] S. Jiménez Sandoval, D. Yang, R. Frindt, J. Irwin, Raman study and lattice dynamics of single molecular layers of MoS<sub>2</sub>, *Physical Review B*, **44**(8), 3955 (1991).
- [89] M. A. Py, R. R. Haering, Structural destabilization induced by lithium intercalation in MoS<sub>2</sub> and related compounds, *Canadian Journal of Physics*, **61**(1), 76 (1983).
- [90] M. Kertesz, R. Hoffmann, Octahedral vs. Trigonal-Prismatic Coordination and Clustering in Transition-Metal Dichalcogenides, *Journal of the American Chemical Society*, **106**(12), 3453 (1984).
- [91] A. L. Friedman, A. T. Hanbicki, F. K. Perkins, G. G. Jernigan, J. C. Culbertson, P. M. Campbell, Evidence for Chemical Vapor Induced 2H to 1T Phase Transition in MoX<sub>2</sub> (X = Se, S) Transition Metal Dichalcogenide Films, *Scientific Reports*, **7**(1), 1 (2017).
- [92] T. C. Berkelbach, D. R. Reichman, Optical and Excitonic Properties of Atomically Thin Transition-Metal Dichalcogenides, *Annual Review of Condensed Matter Physics*, **9**(1), 379 (2018).
- [93] S. Bertolazzi, J. Brivio, A. Kis, Stretching and Breaking of Ultrathin MoS<sub>2</sub>, *ACS Nano*, **5**(12), 9703 (2011).
- [94] A. Castellanos-Gomez, M. Poot, A. Amor-Amorós, G. A. Steele, H. S. J. van der Zant, N. Agraït, G. Rubio-Bollinger, Mechanical properties of freely suspended atomically thin dielectric layers of mica, *Nano Research*, **5**(8), 550 (2012).
- [95] J. Li, N. V. Medhekar, V. B. Shenoy, Bonding Charge Density and Ultimate Strength of Monolayer Transition Metal Dichalcogenides, *The Journal of Physical Chemistry C*, **117**(30), 15842 (2013).
- [96] A. J. Bradley, M. M. Ugeda, F. H. Da Jornada, D. Y. Qiu, W. Ruan, Y. Zhang, S. Wickenburg, A. Riss, et al., Probing the Role of Interlayer Coupling and Coulomb Interactions on Electronic Structure in Few-Layer MoSe<sub>2</sub> Nanostructures, *Nano Letters*, **15**(4), 2594 (2015).
- [97] J. Pei, J. Yang, X. Wang, F. Wang, S. Mookapati, T. Lü, J.-C. Zheng, Q. Qin, et al., Excited State Biexcitons in Atomically Thin MoSe<sub>2</sub>, *ACS Nano*, **11**(7), 7468 (2017).
- [98] K. He, N. Kumar, L. Zhao, Z. Wang, K. F. Mak, H. Zhao, J. Shan, Tightly Bound Excitons in Monolayer WSe<sub>2</sub>, *Physical Review Letters*, **113**(2), 026803 (2014).
- [99] X. X. Zhang, Y. You, S. Y. F. Zhao, T. F. Heinz, Experimental Evidence for Dark Excitons in Monolayer WSe<sub>2</sub>, *Physical Review Letters*, **115**(25), 1 (2015).
- [100] G. Wang, I. C. Gerber, L. Bouet, D. Lagarde, A. Balocchi, M. Vidal, T. Amand, X. Marie, et al., Exciton states in monolayer MoSe<sub>2</sub>: Impact on interband transitions, *2D Materials*, **2**(4), 45005 (2015).

- [101] A. Chernikov, T. C. Berkelbach, H. M. Hill, A. Rigosi, Y. Li, O. B. Aslan, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen, et al., Exciton Binding Energy and Nonhydrogenic Rydberg Series in Monolayer WS<sub>2</sub>, *Physical Review Letters*, **113**(7), 076802 (2014).
- [102] A. F. Rigosi, H. M. Hill, K. T. Rim, G. W. Flynn, T. F. Heinz, Electronic band gaps and exciton binding energies in monolayer Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>S<sub>2</sub> transition metal dichalcogenide alloys probed by scanning tunneling and optical spectroscopy, *Physical Review B*, **94**(7), 075440 (2016).
- [103] W. S. Yun, S. W. Han, S. C. Hong, I. G. Kim, J. D. Lee, Thickness and strain effects on electronic structures of transition metal dichalcogenides: 2H-MX<sub>2</sub> semiconductors (M=Mo, W; X=S, Se, Te), *Physical Review B*, **85**(3), 033305 (2012).
- [104] W. Zhao, R. M. Ribeiro, M. Toh, A. Carvalho, C. Kloc, A. H. Castro Neto, G. Eda, Origin of Indirect Optical Transitions in Few-Layer MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>, *Nano Letters*, **13**(11), 5627 (2013).
- [105] A. Kormányos, G. Burkard, M. Gmitra, J. Fabian, V. Zólyomi, N. D. Drummond, V. Fal'ko, *k · p* theory for two-dimensional transition metal dichalcogenide semiconductors, *2D Materials*, **2**(2), 022001 (2015).
- [106] Z. Y. Zhu, Y. C. Cheng, U. Schwingenschlögl, Giant spin-orbit-induced spin splitting in two-dimensional transition-metal dichalcogenide semiconductors, *Physical Review B*, **84**(15), 153402 (2011).
- [107] T. Li, G. Galli, Electronic Properties of MoS<sub>2</sub> Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**(44), 16192 (2007).
- [108] T. Cheiwchanchamnangij, W. R. L. Lambrecht, Quasiparticle band structure calculation of monolayer, bilayer, and bulk MoS<sub>2</sub>, *Physical Review B*, **85**(20), 205302 (2012).
- [109] Y. Zhang, T. R. Chang, B. Zhou, Y. T. Cui, H. Yan, Z. Liu, F. Schmitt, J. Lee, et al., Direct observation of the transition from indirect to direct bandgap in atomically thin epitaxial MoSe<sub>2</sub>, *Nature Nanotechnology*, **9**(2), 111 (2014).
- [110] D. Xiao, G.-B. Liu, W. Feng, X. Xu, W. Yao, Coupled Spin and Valley Physics in Monolayers of MoS<sub>2</sub> and Other Group-VI Dichalcogenides, *Physical Review Letters*, **108**(19), 196802 (2012).
- [111] K. Kośmider, J. Fernández-Rossier, Electronic properties of the MoS<sub>2</sub>-WS<sub>2</sub> heterojunction, *Physical Review B*, **87**(7), 075451 (2013).
- [112] A. Kormányos, V. Zólyomi, N. D. Drummond, G. Burkard, Spin-orbit coupling, quantum dots, and qubits in monolayer transition metal dichalcogenides, *Physical Review X*, **4**(1), 1 (2014).
- [113] G.-B. Liu, W.-Y. Shan, Y. Yao, W. Yao, D. Xiao, Three-band tight-binding model for monolayers of group-VIB transition metal dichalcogenides, *Physical Review B*, **88**(8), 085433 (2013).



- [114] E. S. Kadantsev, P. Hawrylak, Electronic structure of a single MoS<sub>2</sub> monolayer, *Solid State Communications*, **152**(10), 909 (2012).
- [115] M. Baranowski, A. Surrente, D. K. Maude, M. Ballottin, A. A. Mitioğlu, P. C. M. Christianen, Y. C. Kung, D. Dumcenco, et al., Dark excitons and the elusive valley polarization in transition metal dichalcogenides, *2D Materials*, **4**(2), 025016 (2017).
- [116] A. Arora, K. Nogajewski, M. Molas, M. Koperski, M. Potemski, Exciton band structure in layered MoSe<sub>2</sub>: from a monolayer to the bulk limit, *Nanoscale*, **7**(48), 20769 (2015).
- [117] G. Wang, C. Robert, A. Suslu, B. Chen, S. Yang, S. Alamdari, I. C. Gerber, T. Amand, et al., Spin-orbit engineering in transition metal dichalcogenide alloy monolayers, *Nature Communications*, **6**(1), 10110 (2015).
- [118] F. Withers, O. Del Pozo-Zamudio, S. Schwarz, S. Dufferwiel, P. M. Walker, T. Godde, A. P. Rooney, A. Gholinia, et al., WSe<sub>2</sub> Light-Emitting Tunneling Transistors with Enhanced Brightness at Room Temperature, *Nano Letters*, **15**(12), 8223 (2015).
- [119] N. Kumar, S. Najmaei, Q. Cui, F. Ceballos, P. M. Ajayan, J. Lou, H. Zhao, Second harmonic microscopy of monolayer MoS<sub>2</sub>, *Physical Review B*, **87**(16), 161403 (2013).
- [120] H. Jang, K. P. Dhakal, K.-I. Joo, W. S. Yun, S. M. Shinde, X. Chen, S. M. Jeong, S. W. Lee, et al., Transient SHG Imaging on Ultrafast Carrier Dynamics of MoS<sub>2</sub> Nanosheets, *Advanced Materials*, **30**(14), 1705190 (2018).
- [121] W. T. Hsu, Z. A. Zhao, L. J. Li, C. H. Chen, M. H. Chiu, P. S. Chang, Y. C. Chou, W. H. Chang, Second harmonic generation from artificially stacked transition metal dichalcogenide twisted bilayers, *ACS Nano*, **8**(3), 2951 (2014).
- [122] L. Hu, D. Wei, X. Huang, Second harmonic generation property of monolayer TMDCs and its potential application in producing terahertz radiation, *Journal of Chemical Physics*, **147**(24), 244701 (2017).
- [123] J. Liang, J. Zhang, Z. Li, H. Hong, J. Wang, Z. Zhang, X. Zhou, R. Qiao, et al., Monitoring Local Strain Vector in Atomic-Layered MoSe<sub>2</sub> by Second-Harmonic Generation, *Nano Letters*, **17**(12), 7539 (2017).
- [124] H. Zeng, G.-B. Liu, J. Dai, Y. Yan, B. Zhu, R. He, L. Xie, S. Xu, et al., Optical signature of symmetry variations and spin-valley coupling in atomically thin tungsten dichalcogenides, *Scientific Reports*, **3**(1), 1608 (2013).
- [125] Y. Li, Y. Rao, K. F. Mak, Y. You, S. Wang, C. R. Dean, T. F. Heinz, Probing Symmetry Properties of Few-Layer MoS<sub>2</sub> and h-BN by Optical Second-Harmonic Generation, *Nano Letters*, **13**(7), 3329 (2013).
- [126] L. M. Malard, T. V. Alencar, A. P. M. Barboza, K. F. Mak, A. M. de Paula, Observation of intense second harmonic generation from MoS<sub>2</sub> atomic crystals, *Physical Review B*, **87**(20), 201401 (2013).

- [127] M. Zhang, J. Fu, A. C. Dias, F. Qu, Optically dark excitonic states mediated exciton and biexciton valley dynamics in monolayer WSe<sub>2</sub>, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **30**(26), 265502 (2018).
- [128] E. Malic, M. Selig, M. Feierabend, S. Brem, D. Christiansen, F. Wendler, A. Knorr, G. Berghäuser, Dark excitons in transition metal dichalcogenides, *Physical Review Materials*, **2**(1), 014002 (2018).
- [129] J. P. Echeverry, B. Urbaszek, T. Amand, X. Marie, I. C. Gerber, Splitting between bright and dark excitons in transition metal dichalcogenide monolayers, *Physical Review B*, **93**(12), 121107 (2016).
- [130] D. Y. Qiu, T. Cao, S. G. Louie, Nonanalyticity, valley quantum phases, and lightlike exciton dispersion in monolayer transition metal dichalcogenides: Theory and first-principles calculations, *Physical Review Letters*, **115**(17), 1 (2015).
- [131] G. Wang, A. Chernikov, M. M. Glazov, T. F. Heinz, X. Marie, T. Amand, B. Urbaszek, Excitons in atomically thin transition metal dichalcogenides, *Reviews of Modern Physics*, **90**(2), 21001 (2017).
- [132] H. Li, Q. Zhang, C. C. R. Yap, B. K. Tay, T. H. T. Edwin, A. Olivier, D. Baillargeat, From Bulk to Monolayer MoS<sub>2</sub>: Evolution of Raman Scattering, *Advanced Functional Materials*, **22**(7), 1385 (2012).
- [133] R. Saito, Y. Tatsumi, S. Huang, X. Ling, M. S. Dresselhaus, Raman spectroscopy of transition metal dichalcogenides, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **28**(35), 353002 (2016).
- [134] H. Sahin, S. Tongay, S. Horzum, W. Fan, J. Zhou, J. Li, J. Wu, F. M. Peeters, Anomalous Raman spectra and thickness-dependent electronic properties of WSe<sub>2</sub>, *Physical Review B*, **87**(16), 165409 (2013).
- [135] P. Tonndorf, R. Schmidt, P. Böttger, X. Zhang, J. Börner, A. Liebig, M. Albrecht, C. Kloc, et al., Photoluminescence emission and Raman response of monolayer MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>, *Optics Express*, **21**(4), 4908 (2013).
- [136] M. Rahaman, R. D. Rodriguez, G. Plechinger, S. Moras, C. Schüller, T. Korn, D. R. T. Zahn, Highly Localized Strain in a MoS<sub>2</sub>/Au Heterostructure Revealed by Tip-Enhanced Raman Spectroscopy, *Nano Letters*, **17**(10), 6027 (2017).
- [137] E. Scalise, M. Houssa, G. Pourtois, V. Afanasev, A. Stesmans, First-principles study of strained 2D MoS<sub>2</sub>, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, **56**, 416 (2014).
- [138] H. M. Hill, A. F. Rigosi, C. Roquelet, A. Chernikov, T. C. Berkelbach, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen, L. E. Brus, et al., Observation of Excitonic Rydberg States in Monolayer MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> by Photoluminescence Excitation Spectroscopy, *Nano Letters*, **15**(5), 2992 (2015).
- [139] Y. Li, A. Chernikov, X. Zhang, A. Rigosi, H. M. Hill, A. M. van der Zande, D. a. Chenet, E.-M. Shih, et al., Measurement of the optical dielectric function

- of monolayer transition-metal dichalcogenides: MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>, *Physical Review B*, **90**(20), 205422 (2014).
- [140] A. V. Stier, N. P. Wilson, G. Clark, X. Xu, S. A. Crooker, Probing the Influence of Dielectric Environment on Excitons in Monolayer WSe<sub>2</sub>: Insight from High Magnetic Fields, *Nano Letters*, **16**(11), 7054 (2016).
- [141] H.-L. Liu, C.-C. Shen, S.-H. Su, C.-L. Hsu, M.-Y. Li, L.-J. Li, Optical properties of monolayer transition metal dichalcogenides probed by spectroscopic ellipsometry, *Applied Physics Letters*, **105**(20), 201905 (2014).
- [142] G. Plechinger, P. Nagler, J. Kraus, N. Paradiso, C. Strunk, C. Schüller, T. Korn, Identification of excitons, trions and biexcitons in single-layer WS<sub>2</sub>, *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, **9**(8), 457 (2015).
- [143] Y. Yu, Y. Yu, C. Xu, Y.-Q. Cai, L. Su, Y.-W. Zhang, Y.-W. Zhang, K. Gundogdu, et al., Engineering Substrate Interactions for High Luminescence Efficiency of Transition-Metal Dichalcogenide Monolayers, *Advanced Functional Materials*, **26**(26), 4733 (2016).
- [144] F. Cadiz, E. Courtade, C. Robert, G. Wang, Y. Shen, H. Cai, T. Taniguchi, K. Watanabe, et al., Excitonic Linewidth Approaching the Homogeneous Limit in MoS<sub>2</sub>-Based van der Waals Heterostructures, *Physical Review X*, **7**(2), 021026 (2017).
- [145] Y. Lin, X. Ling, L. Yu, S. Huang, A. L. Hsu, Y.-H. Lee, J. Kong, M. S. Dresselhaus, et al., Dielectric Screening of Excitons and Trions in Single-Layer MoS<sub>2</sub>, *Nano Letters*, **14**(10), 5569 (2014).
- [146] K. He, C. Poole, K. F. Mak, J. Shan, Experimental demonstration of continuous electronic structure tuning via strain in atomically thin MoS<sub>2</sub>, *Nano Letters*, **13**(6), 2931 (2013).
- [147] J. Huang, T. B. Hoang, M. H. Mikkelsen, Probing the origin of excitonic states in monolayer WSe<sub>2</sub>, *Scientific Reports*, **6**(1), 22414 (2016).
- [148] C. Poellmann, P. Steinleitner, U. Leierseder, P. Nagler, G. Plechinger, M. Porer, R. Bratschitsch, C. Schüller, et al., Resonant internal quantum transitions and femtosecond radiative decay of excitons in monolayer WSe<sub>2</sub>, *Nature Materials*, **14**(9), 889 (2015).
- [149] T. Yan, X. Qiao, X. Liu, P. Tan, X. Zhang, Photoluminescence properties and exciton dynamics in monolayer WSe<sub>2</sub>, *Applied Physics Letters*, **105**(10), 101901 (2014).
- [150] O. A. Ajayi, J. V. Ardelean, G. D. Shepard, J. Wang, A. Antony, T. Taniguchi, K. Watanabe, T. F. Heinz, et al., Approaching the intrinsic photoluminescence linewidth in transition metal dichalcogenide monolayers, *2D Materials*, **4**(3), 031011 (2017).

- [151] H. R. Gutiérrez, N. Perea-López, A. L. Elías, A. Berkdemir, B. Wang, R. Lv, F. López-Urías, V. H. Crespi, et al., Extraordinary Room-Temperature Photoluminescence in Triangular WS<sub>2</sub> Monolayers, *Nano Letters*, **13**(8), 3447 (2013).
- [152] A. Steinhoff, J.-H. Kim, F. Jahnke, M. Rösner, D.-S. Kim, C. Lee, G. H. Han, M. S. Jeong, et al., Efficient Excitonic Photoluminescence in Direct and Indirect Band Gap Monolayer MoS<sub>2</sub>, *Nano Letters*, **15**(10), 6841 (2015).
- [153] M. M. Ugeda, A. J. Bradley, S.-F. Shi, F. H. da Jornada, Y. Zhang, D. Y. Qiu, W. Ruan, S.-K. Mo, et al., Giant bandgap renormalization and excitonic effects in a monolayer transition metal dichalcogenide semiconductor, *Nature Materials*, **13**(12), 1091 (2014).
- [154] C. Zhang, Y. Chen, A. Johnson, M. Y. Li, L. J. Li, P. C. Mende, R. M. Feenstra, C. K. Shih, Probing Critical Point Energies of Transition Metal Dichalcogenides: Surprising Indirect Gap of Single Layer WSe<sub>2</sub>, *Nano Letters*, **15**(10), 6494 (2015).
- [155] G. Wang, X. Marie, I. Gerber, T. Amand, D. Lagarde, L. Bouet, M. Vidal, A. Balocchi, et al., Giant Enhancement of the Optical Second-Harmonic Emission of WSe<sub>2</sub> Monolayers by Laser Excitation at Exciton Resonances, *Physical Review Letters*, **114**(9), 1 (2015).
- [156] M.-h. Chiu, C. Zhang, H.-W. Shiu, C.-p. Chuu, C.-H. Chen, C.-y. S. Chang, C.-h. Chen, M.-y. Chou, et al., Determination of band alignment in the single-layer MoS<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> heterojunction, *Nature Communications*, **6**(1), 7666 (2015).
- [157] Z. Ye, T. Cao, K. O'Brien, H. Zhu, X. Yin, Y. Wang, S. G. Louie, X. Zhang, Probing excitonic dark states in single-layer tungsten disulphide, *Nature*, **513**(7517), 214 (2014).
- [158] H. M. Hill, A. F. Rigosi, C. Roquelet, A. Chernikov, T. C. Berkelbach, D. R. Reichman, M. S. Hybertsen, L. E. Brus, et al., Observation of Excitonic Rydberg States in Monolayer MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> by Photoluminescence Excitation Spectroscopy, *Nano Letters*, **15**(5), 2992 (2015).
- [159] C. Zhang, A. Johnson, C. L. Hsu, L. J. Li, C. K. Shih, Direct imaging of band profile in single layer MoS<sub>2</sub> on graphite: Quasiparticle energy gap, metallic edge states, and edge band bending, *Nano Letters*, **14**(5), 2443 (2014).
- [160] A. R. Klots, A. K. M. Newaz, B. Wang, D. Prasai, H. Krzyzanowska, J. Lin, D. Caudel, N. J. Ghimire, et al., Probing excitonic states in suspended two-dimensional semiconductors by photocurrent spectroscopy, *Scientific Reports*, **4**(1), 6608 (2015).
- [161] M. Shinada, S. Sugano, Interband Optical Transitions in Extremely Anisotropic Semiconductors, *Journal of the Physical Society of Japan*, **21**(10), 1936 (1966).
- [162] L. V. Keldysh, Coulomb interaction in thin semiconductor and semimetal films, *Soviet Physics JETP*, **29**(11), 658 (1979).

- [163] P. Cudazzo, I. V. Tokatly, A. Rubio, Dielectric screening in two-dimensional insulators: Implications for excitonic and impurity states in graphane, *Physical Review B*, **84**(8), 085406 (2011).
- [164] G. D. Mahan, Theory of two-photon spectroscopy in solids, *Physical Review*, **170**(3), 825 (1968).
- [165] T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, D. R. Reichman, Bright and dark singlet excitons via linear and two-photon spectroscopy in monolayer transition-metal dichalcogenides, *Physical Review B*, **92**(8), 085413 (2015).
- [166] A. Srivastava, A. Imamoğlu, Signatures of Bloch-Band Geometry on Excitons: Nonhydrogenic Spectra in Transition-Metal Dichalcogenides, *Physical Review Letters*, **115**(16), 166802 (2015).
- [167] G. Berghäuser, A. Knorr, E. Malic, Optical fingerprint of dark 2p-states in transition metal dichalcogenides, *2D Materials*, **4**(1), 015029 (2016).
- [168] P. Gong, H. Yu, Y. Wang, W. Yao, Optical selection rules for excitonic Rydberg series in the massive Dirac cones of hexagonal two-dimensional materials, *Physical Review B*, **95**(12), 1 (2017).
- [169] M. M. Glazov, L. E. Golub, G. Wang, X. Marie, T. Amand, B. Urbaszek, Intrinsic exciton-state mixing and nonlinear optical properties in transition metal dichalcogenide monolayers, *Physical Review B*, **95**(3), 1 (2017).
- [170] G. Wang, L. Bouet, M. M. Glazov, T. Amand, E. L. Ivchenko, E. Palneau, X. Marie, B. Urbaszek, Magneto-optics in transition metal diselenide monolayers, *2D Materials*, **2**(3), 034002 (2015).
- [171] C. Jin, J. Kim, J. Suh, Z. Shi, B. Chen, X. Fan, M. Kam, K. Watanabe, et al., Interlayer electron-phonon coupling in WSe<sub>2</sub>/hBN heterostructures, *Nature Physics*, **13**(2), 127 (2016).
- [172] C. M. Chow, H. Yu, A. M. Jones, J. Yan, D. G. Mandrus, T. Taniguchi, K. Watanabe, W. Yao, et al., Unusual Exciton-Phonon Interactions at van der Waals Engineered Interfaces, *Nano Letters*, **17**(2), 1194 (2017).
- [173] S. Cha, J. H. Sung, S. Sim, J. Park, H. Heo, M. H. Jo, H. Choi, 1s-intraexcitonic dynamics in monolayer MoS<sub>2</sub> probed by ultrafast mid-infrared spectroscopy, *Nature Communications*, **7**(1), 1 (2016).
- [174] T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, D. R. Reichman, Theory of neutral and charged excitons in monolayer transition metal dichalcogenides, *Physical Review B*, **88**(4), 045318 (2013).
- [175] A. V. Stier, K. M. McCreary, B. T. Jonker, J. Kono, S. A. Crooker, Exciton diamagnetic shifts and valley Zeeman effects in monolayer WS<sub>2</sub> and MoS<sub>2</sub> to 65 Tesla, *Nature Communications*, **7**(1), 10643 (2016).
- [176] J. Feng, X. Qian, C. W. Huang, J. Li, Strain-engineered artificial atom as a broad-spectrum solar energy funnel, *Nature Photonics*, **6**(12), 866 (2012).

- [177] D. Y. Qiu, F. H. da Jornada, S. G. Louie, Optical Spectrum of MoS<sub>2</sub>: Many-Body Effects and Diversity of Exciton States, *Physical Review Letters*, **111**(21), 216805 (2013).
- [178] A. Chernikov, C. Ruppert, H. M. Hill, A. F. Rigosi, T. F. Heinz, Population inversion and giant bandgap renormalization in atomically thin WS<sub>2</sub> layers, *Nature Photonics*, **9**(7), 466 (2015).
- [179] A. Chernikov, A. M. van der Zande, H. M. Hill, A. F. Rigosi, A. Velauthapillai, J. Hone, T. F. Heinz, Electrical Tuning of Exciton Binding Energies in Monolayer WS<sub>2</sub>, *Physical Review Letters*, **115**(12), 126802 (2015).
- [180] P. Dey, J. Paul, Z. Wang, C. E. Stevens, C. Liu, A. H. Romero, J. Shan, D. J. Hilton, et al., Optical Coherence in Atomic-Monolayer Transition-Metal Dichalcogenides Limited by Electron-Phonon Interactions, *Physical Review Letters*, **116**(12), 1 (2016).
- [181] H. Shi, R. Yan, S. Bertolazzi, J. Brivio, B. Gao, A. Kis, D. Jena, H. G. Xing, et al., Exciton Dynamics in Suspended Monolayer and Few-Layer MoS<sub>2</sub> 2D Crystals, *ACS Nano*, **7**(2), 1072 (2013).
- [182] G. Moody, C. Kavir Dass, K. Hao, C.-H. Chen, L.-J. Li, A. Singh, K. Tran, G. Clark, et al., Intrinsic homogeneous linewidth and broadening mechanisms of excitons in monolayer transition metal dichalcogenides, *Nature Communications*, **6**(1), 8315 (2015).
- [183] K. Kheng, R. T. Cox, M. Y. D'Aubigné, F. Bassani, K. Saminadayar, S. Tatarenko, Observation of negatively charged excitons X<sup>-</sup> in semiconductor quantum wells, *Physical Review Letters*, **71**(11), 1752 (1993).
- [184] K. F. Mak, K. He, C. Lee, G. H. Lee, J. Hone, T. F. Heinz, J. Shan, Tightly bound trions in monolayer MoS<sub>2</sub>, *Nature Materials*, **12**(3), 207 (2013).
- [185] J. S. Ross, S. Wu, H. Yu, N. J. Ghimire, A. M. Jones, G. Aivazian, J. Yan, D. G. Mandrus, et al., Electrical control of neutral and charged excitons in a monolayer semiconductor, *Nature Communications*, **4**(1), 1474 (2013).
- [186] G. Plechinger, P. Nagler, A. Arora, R. Schmidt, A. Chernikov, A. G. del Águila, P. C. Christianen, R. Bratschitsch, et al., Trion fine structure and coupled spin-valley dynamics in monolayer tungsten disulfide, *Nature Communications*, **7**(1), 12715 (2016).
- [187] R. C. Miller, D. A. Kleinman, A. C. Gossard, O. Munteanu, Biexcitons in GaAs quantum wells, *Physical Review B*, **25**(10), 6545 (1982).
- [188] Y. You, X.-X. Zhang, T. C. Berkelbach, M. S. Hybertsen, D. R. Reichman, T. F. Heinz, Observation of biexcitons in monolayer WSe<sub>2</sub>, *Nature Physics*, **11**(6), 477 (2015).
- [189] E. J. Sie, A. J. Frenzel, Y.-H. Lee, J. Kong, N. Gedik, Intervalley biexcitons and many-body effects in monolayer MoS<sub>2</sub>, *Physical Review B*, **92**(12), 125417 (2015).

- [190] K. Hao, J. F. Specht, P. Nagler, L. Xu, K. Tran, A. Singh, C. K. Dass, C. Schüller, et al., Neutral and charged inter-valley biexcitons in monolayer MoSe<sub>2</sub>, *Nature Communications*, **8**(1), 15552 (2017).
- [191] B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis, Single-layer MoS<sub>2</sub> transistors, *Nature Nanotechnology*, **6**(3), 147 (2011).
- [192] A. Ayari, E. Cobas, O. Ogundadegbe, M. S. Fuhrer, Realization and electrical characterization of ultrathin crystals of layered transition-metal dichalcogenides, *Journal of Applied Physics*, **101**(1), 1 (2007).
- [193] M. Barbone, A. R. P. Montblanch, D. M. Kara, C. Palacios-Berraquero, A. R. Cadore, D. De Fazio, B. Pingault, E. Mostaani, et al., Charge-tuneable biexciton complexes in monolayer WSe<sub>2</sub>, *arXiv*, (1805.04950), (2018).
- [194] E. Courtade, M. Semina, M. Manca, M. M. Glazov, C. Robert, F. Cadiz, G. Wang, T. Taniguchi, et al., Charged excitons in monolayer WSe<sub>2</sub>: Experiment and theory, *Physical Review B*, **96**(8), 1 (2017).
- [195] A. M. Jones, H. Yu, N. J. Ghimire, S. Wu, G. Aivazian, J. S. Ross, B. Zhao, J. Yan, et al., Optical generation of excitonic valley coherence in monolayer WSe<sub>2</sub>, *Nature Nanotechnology*, **8**(9), 634 (2013).
- [196] A. Singh, K. Tran, M. Kolarczik, J. Seifert, Y. Wang, K. Hao, D. Pleskot, N. M. Gabor, et al., Long-Lived Valley Polarization of Intravalley Trions in Monolayer WSe<sub>2</sub>, *Physical Review Letters*, **117**(25), 1 (2016).
- [197] T. Cao, G. Wang, W. Han, H. Ye, C. Zhu, J. Shi, Q. Niu, P. Tan, et al., Valley-selective circular dichroism of monolayer molybdenum disulphide, *Nature Communications*, **3**(1), 887 (2012).
- [198] G. Sallen, L. Bouet, X. Marie, G. Wang, C. R. Zhu, W. P. Han, Y. Lu, P. H. Tan, et al., Robust optical emission polarization in MoS<sub>2</sub> monolayers through selective valley excitation, *Physical Review B*, **86**(8), 081301 (2012).
- [199] H. Zeng, J. Dai, W. Yao, D. Xiao, X. Cui, Valley polarization in MoS<sub>2</sub> monolayers by optical pumping, *Nature Nanotechnology*, **7**(8), 490 (2012).
- [200] J. Kim, X. Hong, C. Jin, S.-F. Shi, C.-Y. S. Chang, M.-H. Chiu, L.-J. Li, F. Wang, Ultrafast generation of pseudo-magnetic field for valley excitons in WSe<sub>2</sub> monolayers, *Science*, **346**(6214), 1205 (2014).
- [201] C. Mai, Y. G. Semenov, A. Barrette, Y. Yu, Z. Jin, L. Cao, K. W. Kim, K. Gundogdu, Exciton valley relaxation in a single layer of WS<sub>2</sub> measured by ultrafast spectroscopy, *Physical Review B*, **90**(4), 041414 (2014).
- [202] E. J. Sie, J. W. McIver, Y.-H. Lee, L. Fu, J. Kong, N. Gedik, Valley-selective optical Stark effect in monolayer WS<sub>2</sub>, *Nature Materials*, **14**(3), 290 (2015).
- [203] G. Wang, E. Palleau, T. Amand, S. Tongay, X. Marie, B. Urbaszek, Polarization and time-resolved photoluminescence spectroscopy of excitons in MoSe<sub>2</sub> monolayers, *Applied Physics Letters*, **106**(11), 112101 (2015).

- [204] G. Kioseoglou, A. T. Hanbicki, M. Currie, A. L. Friedman, B. T. Jonker, Optical polarization and intervalley scattering in single layers of MoS<sub>2</sub> and MoSe<sub>2</sub>, *Scientific Reports*, **6**(1), 25041 (2016).
- [205] M. Onga, Y. Zhang, R. Suzuki, Y. Iwasa, High circular polarization in electroluminescence from MoSe<sub>2</sub>, *Applied Physics Letters*, **108**(7), 073107 (2016).
- [206] W. Yang, J. Shang, J. Wang, X. Shen, B. Cao, N. Peimyoo, C. Zou, Y. Chen, et al., Electrically Tunable Valley-Light Emitting Diode (vLED) Based on CVD-Grown Monolayer WS<sub>2</sub>, *Nano Letters*, **16**(3), 1560 (2016).
- [207] B. Zhu, H. Zeng, J. Dai, Z. Gong, X. Cui, Anomalous robust valley polarization and valley coherence in bilayer WS<sub>2</sub>, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **111**(32), 11606 (2014).
- [208] T. Yan, J. Ye, X. Qiao, P. Tan, X. Zhang, Exciton valley dynamics in monolayer WSe<sub>2</sub> probed by the two-color ultrafast Kerr rotation, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **19**(4), 3176 (2017).
- [209] T. Jakubczyk, V. Delmonte, M. Koperski, K. Nogajewski, C. Faugeras, W. Langbein, M. Potemski, J. Kasprzak, Radiatively Limited Dephasing and Exciton Dynamics in MoSe<sub>2</sub> Monolayers Revealed with Four-Wave Mixing Microscopy, *Nano Letters*, **16**(9), 5333 (2016).
- [210] D. Lagarde, L. Bouet, X. Marie, C. R. Zhu, B. L. Liu, T. Amand, P. H. Tan, B. Urbaszek, Carrier and Polarization Dynamics in Monolayer MoS<sub>2</sub>, *Physical Review Letters*, **112**(4), 047401 (2014).
- [211] G. Plechinger, T. Korn, J. M. Lupton, Valley-Polarized Exciton Dynamics in Exfoliated Monolayer WSe<sub>2</sub>, *The Journal of Physical Chemistry C*, **121**(11), 6409 (2017).
- [212] Q. Wang, S. Ge, X. Li, J. Qiu, Y. Ji, J. Feng, D. Sun, Valley Carrier Dynamics in Monolayer Molybdenum Disulfide from Helicity-Resolved Ultrafast Pump-Probe Spectroscopy, *ACS Nano*, **7**(12), 11087 (2013).
- [213] P. Rivera, K. L. Seyler, H. Yu, J. R. Schaibley, J. Yan, D. G. Mandrus, W. Yao, X. Xu, Valley-polarized exciton dynamics in a 2D semiconductor heterostructure, *Science*, **351**(6274), 688 (2016).
- [214] X.-X. Zhang, T. Cao, Z. Lu, Y.-C. Lin, F. Zhang, Y. Wang, Z. Li, J. C. Hone, et al., Magnetic brightening and control of dark excitons in monolayer WSe<sub>2</sub>, *Nature Nanotechnology*, **12**(9), 883 (2017).
- [215] M. M. Glazov, T. Amand, X. Marie, D. Lagarde, L. Bouet, B. Urbaszek, Exciton fine structure and spin decoherence in monolayers of transition metal dichalcogenides, *Physical Review B*, **89**(20), 201302 (2014).
- [216] K. Hao, G. Moody, F. Wu, C. K. Dass, L. Xu, C.-H. Chen, L. Sun, M.-Y. Li, et al., Direct measurement of exciton valley coherence in monolayer WSe<sub>2</sub>, *Nature Physics*, **12**(7), 677 (2016).



- [217] H. Yu, G.-B. Liu, P. Gong, X. Xu, W. Yao, Dirac cones and Dirac saddle points of bright excitons in monolayer transition metal dichalcogenides, *Nature Communications*, **5**(1), 3876 (2014).
- [218] T. Yu, M. W. Wu, Valley depolarization due to intervalley and intravalley electron-hole exchange interactions in monolayer MoS<sub>2</sub>, *Physical Review B*, **89**(20), 205303 (2014).
- [219] C. R. Zhu, K. Zhang, M. Glazov, B. Urbaszek, T. Amand, Z. W. Ji, B. L. Liu, X. Marie, Exciton valley dynamics probed by Kerr rotation in WSe<sub>2</sub> monolayers, *Physical Review B*, **90**(16), 161302 (2014).
- [220] M. Z. Maialle, E. A. de Andrada e Silva, L. J. Sham, Exciton spin dynamics in quantum wells, *Physical Review B*, **47**(23), 15776 (1993).
- [221] S. Y. Chen, T. Goldstein, J. Tong, T. Taniguchi, K. Watanabe, J. Yan, Superior Valley Polarization and Coherence of 2s Excitons in Monolayer WSe<sub>2</sub>, *Physical Review Letters*, **120**(4), 46402 (2018).
- [222] D. H. Kim, M. J. Shin, D. Lim, Excitonic valley polarization and coherence in few-layer MoS<sub>2</sub>, *Journal of the Korean Physical Society*, **66**(5), 806 (2015).
- [223] R. Schmidt, A. Arora, G. Plechinger, P. Nagler, A. Granados del Águila, M. V. Ballottin, P. C. Christianen, S. Michaelis de Vasconcellos, et al., Magnetic-Field-Induced Rotation of Polarized Light Emission from Monolayer WS<sub>2</sub>, *Physical Review Letters*, **117**(7), 077402 (2016).
- [224] G. Wang, X. Marie, B. L. Liu, T. Amand, C. Robert, F. Cadiz, P. Renucci, B. Urbaszek, Control of Exciton Valley Coherence in Transition Metal Dichalcogenide Monolayers, *Physical Review Letters*, **117**(18), 187401 (2016).
- [225] Z. Ye, D. Sun, T. F. Heinz, Optical manipulation of valley pseudospin, *Nature Physics*, **13**(1), 26 (2016).
- [226] Y. Li, J. Ludwig, T. Low, A. Chernikov, X. Cui, G. Arefe, Y. D. Kim, A. M. van der Zande, et al., Valley Splitting and Polarization by the Zeeman Effect in Monolayer MoSe<sub>2</sub>, *Physical Review Letters*, **113**(26), 1 (2014).
- [227] Z. Li, T. Wang, Z. Lu, C. Jin, Y. Chen, Y. Meng, Z. Lian, T. Taniguchi, et al., Revealing the Biexciton and Trion-exciton Complexes in BN Encapsulated WSe<sub>2</sub>, *arXiv*, (1806.03775), (2018).
- [228] P. Nagler, M. V. Ballottin, A. A. Mitoglu, F. Mooshammer, N. Paradiso, C. Strunk, R. Huber, A. Chernikov, et al., Giant magnetic splitting inducing near-unity valley polarization in van der Waals heterostructures, *Nature Communications*, **8**(1), 1551 (2017).
- [229] D. MacNeill, C. Heikes, K. F. Mak, Z. Anderson, A. Kormányos, V. Zólyomi, J. Park, D. C. Ralph, Breaking of Valley Degeneracy by Magnetic Field in Monolayer MoSe<sub>2</sub>, *Physical Review Letters*, **114**(3), 1 (2015).

- [230] G. Aivazian, Z. Gong, A. M. Jones, R.-L. Chu, J. Yan, D. G. Mandrus, C. Zhang, D. Cobden, et al., Magnetic control of valley pseudospin in monolayer WSe<sub>2</sub>, *Nature Physics*, **11**(2), 148 (2015).
- [231] A. Srivastava, M. Sidler, A. V. Allain, D. S. Lembke, A. Kis, A. Imamoglu, Valley Zeeman effect in elementary optical excitations of monolayer WSe<sub>2</sub>, *Nature Physics*, **11**(2), 141 (2015).
- [232] A. A. Mitioğlu, P. Plochocka, Á. Granados del Aguila, P. C. M. Christianen, G. Deligeorgis, S. Anghel, L. Kulyuk, D. K. Maude, Optical Investigation of Monolayer and Bulk Tungsten Diselenide (WSe<sub>2</sub>) in High Magnetic Fields, *Nano Letters*, **15**(7), 4387 (2015).
- [233] A. A. Mitioğlu, K. Galkowski, A. Surrente, L. Kłopotowski, D. Dumcenco, A. Kis, D. K. Maude, P. Plochocka, Magnetoexcitons in large area CVD-grown monolayer MoS<sub>2</sub> and MoSe<sub>2</sub> on sapphire, *Physical Review B*, **93**(16), 165412 (2016).
- [234] T. Scrase, Y. Tsai, B. Barman, L. Schweidenback, A. Petrou, G. Kioseoglou, I. Ozfidan, M. Korkusinski, et al., Magnetoluminescence and valley polarized state of a two-dimensional electron gas in WS<sub>2</sub> monolayers, *Nature Nanotechnology*, **10**(7), 603 (2015).
- [235] S. N. Walck, T. L. Reinecke, Exciton diamagnetic shift in semiconductor nanostructures, *Physical Review B*, **57**(15), 9088 (1998).
- [236] N. Miura, *Physics of semiconductors in high magnetic fields*, Oxford University Press, Oxford New York (2008).
- [237] M. Bayer, S. N. Walck, T. L. Reinecke, A. Forchel, Exciton binding energies and diamagnetic shifts in semiconductor quantum wires and quantum dots, *Physical Review B*, **57**(11), 6584 (1998).
- [238] C. E. Stevens, T. Stroucken, A. V. Stier, J. Paul, H. Zhang, P. Dey, S. A. Crooker, S. W. Koch, et al., Superradiant coupling effects in transition-metal dichalcogenides, *Optica*, **5**(6), 749 (2018).
- [239] D. V. Rybkovskiy, I. C. Gerber, M. V. Durnev, Atomically inspired k·p approach and valley Zeeman effect in transition metal dichalcogenide monolayers, *Physical Review B*, **95**(15), 155406 (2017).
- [240] C. Jiang, W. Xu, A. Rasmita, Z. Huang, K. Li, Q. Xiong, W.-b. Gao, Microsecond dark-exciton valley polarization memory in two-dimensional heterostructures, *Nature Communications*, **9**(1), 753 (2018).
- [241] M. R. Molas, C. Faugeras, A. O. Slobodeniuk, K. Nogajewski, M. Bartos, D. M. Basko, M. Potemski, Brightening of dark excitons in monolayers of semiconducting transition metal dichalcogenides, *2D Materials*, **4**(2), 021003 (2017).
- [242] A. K. Geim, I. V. Grigorieva, Van der Waals heterostructures, *Nature*, **499**(7459), 419 (2013).

- [243] K. S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A. H. Castro Neto, 2D materials and van der Waals heterostructures, *Science*, **353**(6298), aac9439 (2016).
- [244] I. V. Antonova, Vertical heterostructures based on graphene and other 2D materials, *Semiconductors*, **50**(1), 66 (2016).
- [245] X. Zhou, X. Hu, J. Yu, S. Liu, Z. Shu, Q. Zhang, H. Li, Y. Ma, et al., 2D Layered Material-Based van der Waals Heterostructures for Optoelectronics, *Advanced Functional Materials*, **28**(14), 1706587 (2018).
- [246] X. Zhou, N. Zhou, C. Li, H. Song, Q. Zhang, X. Hu, L. Gan, H. Li, et al., Vertical heterostructures based on SnSe<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> for high performance photodetectors, *2D Materials*, **4**(2), 025048 (2017).
- [247] L. Du, H. Yu, M. Liao, S. Wang, L. Xie, X. Lu, J. Zhu, N. Li, et al., Modulating PL and electronic structures of MoS<sub>2</sub>/graphene heterostructures via interlayer twisting angle, *Applied Physics Letters*, **111**(26), 263106 (2017).
- [248] M. Florian, M. Hartmann, A. Steinhoff, J. Klein, A. W. Holleitner, J. J. Finley, T. O. Wehling, M. Kaniber, et al., The Dielectric Impact of Layer Distances on Exciton and Trion Binding Energies in van der Waals Heterostructures, *Nano Letters*, **18**(4), 2725 (2018).
- [249] A. M. van der Zande, J. Kunstmann, A. Chernikov, D. A. Chenet, Y. You, X. Zhang, P. Y. Huang, T. C. Berkelbach, et al., Tailoring the Electronic Structure in Bilayer Molybdenum Disulfide via Interlayer Twist, *Nano Letters*, **14**(7), 3869 (2014).
- [250] W. Xu, D. Kozawa, Y. Liu, Y. Sheng, K. Wei, V. B. Koman, S. Wang, X. Wang, et al., Determining the Optimized Interlayer Separation Distance in Vertical Stacked 2D WS<sub>2</sub>:hBN:MoS<sub>2</sub> Heterostructures for Exciton Energy Transfer, *Small*, **14**(13), 1703727 (2018).
- [251] S. Ovesen, S. Brem, C. Linderälv, M. Kuisma, P. Erhart, M. Selig, E. Malic, Interlayer exciton dynamics in van der Waals heterostructures, *arXiv*, (1804.08412), (2018).
- [252] S. Latini, K. T. Winther, T. Olsen, K. S. Thygesen, Interlayer Excitons and Band Alignment in MoS<sub>2</sub>/hBN/WSe<sub>2</sub> van der Waals Heterostructures, *Nano Letters*, **17**(2), 938 (2017).
- [253] J. Schaibley, Control of interlayer valley excitons in atomically-thin MoSe<sub>2</sub>-WSe<sub>2</sub> heterostructures, *Proceedings of SPIE*, **10102**, 101021E (2017).
- [254] R. Gillen, J. Maultzsch, Interlayer excitons in MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub> heterostructures from first principles, *Physical Review B*, **97**(16), 165306 (2018).
- [255] P. Rivera, J. R. Schaibley, A. M. Jones, J. S. Ross, S. Wu, G. Aivazian, P. Klement, K. Seyler, et al., Observation of long-lived interlayer excitons in monolayer MoSe<sub>2</sub>-WSe<sub>2</sub> heterostructures, *Nature Communications*, **6**(1), 6242 (2015).

- [256] J. Kang, S. Tongay, J. Zhou, J. Li, J. Wu, Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors, *Applied Physics Letters*, **102**(1), 012111 (2013).
- [257] H. M. Hill, A. F. Rigosi, K. T. Rim, G. W. Flynn, T. F. Heinz, Band Alignment in MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> Transition Metal Dichalcogenide Heterostructures Probed by Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy, *Nano Letters*, **16**(8), 4831 (2016).
- [258] H.-P. Komsa, A. V. Krashenninnikov, Electronic structures and optical properties of realistic transition metal dichalcogenide heterostructures from first principles, *Physical Review B*, **88**(8), 085318 (2013).
- [259] N. R. Wilson, P. V. Nguyen, K. Seyler, P. Rivera, A. J. Marsden, Z. P. Laker, G. C. Constantinescu, V. Kandyba, et al., Determination of band offsets, hybridization, and exciton binding in 2D semiconductor heterostructures, *Science Advances*, **3**(2), e1601832 (2017).
- [260] H. Heo, J. H. Sung, S. Cha, B.-G. Jang, J.-Y. Kim, G. Jin, D. Lee, J.-H. Ahn, et al., Interlayer orientation-dependent light absorption and emission in monolayer semiconductor stacks, *Nature Communications*, **6**(1), 7372 (2015).
- [261] J. H. Yu, H. R. Lee, S. S. Hong, D. Kong, H.-W. Lee, H. Wang, F. Xiong, S. Wang, et al., Vertical Heterostructure of Two-Dimensional MoS<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub> with Vertically Aligned Layers, *Nano Letters*, **15**(2), 1031 (2015).
- [262] H. Fang, C. Battaglia, C. Carraro, S. Nemsak, B. Ozdol, J. S. Kang, H. a. Bechtel, S. B. Desai, et al., Strong interlayer coupling in van der Waals heterostructures built from single-layer chalcogenides, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **111**(17), 6198 (2014).
- [263] A. Castellanos-Gomez, H. S. J. van der Zant, G. A. Steele, Folded MoS<sub>2</sub> layers with reduced interlayer coupling, *Nano Research*, **7**(4), 572 (2014).
- [264] J. Horng, T. Stroucken, L. Zhang, E. Y. Paik, H. Deng, S. W. Koch, Observation of interlayer excitons in MoSe<sub>2</sub> single crystals, *Physical Review B*, **97**(24), 241404 (2018).
- [265] A. Pant, Z. Mutlu, D. Wickramaratne, H. Cai, R. K. Lake, C. Ozkan, S. Tongay, Fundamentals of lateral and vertical heterojunctions of atomically thin materials, *Nanoscale*, **8**(7), 3870 (2016).
- [266] L. Britnell, R. M. Ribeiro, A. Eckmann, R. Jalil, B. D. Belle, A. Mishchenko, Y.-J. Kim, R. V. Gorbachev, et al., Strong Light-Matter Interactions in Heterostructures of Atomically Thin Films, *Science*, **340**(6138), 1311 (2013).
- [267] G.-H. Lee, C.-H. Lee, A. M. van der Zande, M. Han, X. Cui, G. Arefe, C. Nuckolls, T. F. Heinz, et al., Heterostructures based on inorganic and organic van der Waals systems, *APL Materials*, **2**(9), 092511 (2014).
- [268] J. Kang, S. Tongay, J. Zhou, J. Li, J. Wu, Band offsets and heterostructures of two-dimensional semiconductors, *Applied Physics Letters*, **102**(1), 012111 (2013).

- [269] G. Cassaboïs, P. Valvin, B. Gil, Hexagonal boron nitride is an indirect bandgap semiconductor, *Nature Photonics*, **10**(4), 262 (2016).
- [270] X. Blase, A. Rubio, S. G. Louie, M. L. Cohen, Quasiparticle band structure of bulk hexagonal boron nitride and related systems, *Physical Review B*, **51**(11), 6868 (1995).
- [271] Y. Hoshi, T. Kuroda, M. Okada, R. Moriya, S. Masubuchi, K. Watanabe, T. Taniguchi, R. Kitaura, et al., Suppression of exciton-exciton annihilation in tungsten disulfide monolayers encapsulated by hexagonal boron nitrides, *Physical Review B*, **95**(24), 1 (2017).
- [272] E. Courtade, B. Han, S. Nakhaie, C. Robert, X. Marie, P. Renucci, T. Taniguchi, K. Watanabe, et al., Spectrally narrow exciton luminescence from monolayer MoS<sub>2</sub> and MoSe<sub>2</sub> exfoliated onto epitaxially grown hexagonal BN, *Applied Physics Letters*, **113**(3), 032106 (2018).
- [273] S. Koirala, S. Mouri, Y. Miyauchi, K. Matsuda, Homogeneous linewidth broadening and exciton dephasing mechanism in MoTe<sub>2</sub>, *Physical Review B*, **93**(7), 075411 (2016).
- [274] M. Selig, G. Berghäuser, A. Raja, P. Nagler, C. Schüller, T. F. Heinz, T. Korn, A. Chernikov, et al., Excitonic linewidth and coherence lifetime in monolayer transition metal dichalcogenides, *Nature Communications*, **7**(1), 13279 (2016).
- [275] C. R. Dean, a. F. Young, I. Meric, C. Lee, L. Wang, S. Sorgenfrei, K. Watanabe, T. Taniguchi, et al., Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics, *Nature Nanotechnology*, **5**(10), 722 (2010).
- [276] G.-H. Lee, X. Cui, Y. D. Kim, G. Arefe, X. Zhang, C.-H. Lee, F. Ye, K. Watanabe, et al., Highly Stable, Dual-Gated MoS<sub>2</sub> Transistors Encapsulated by Hexagonal Boron Nitride with Gate-Controllable Contact, Resistance, and Threshold Voltage, *ACS Nano*, **9**(7), 7019 (2015).
- [277] L. Wang, I. Meric, P. Y. Huang, Q. Gao, Y. Gao, H. Tran, T. Taniguchi, K. Watanabe, et al., One-Dimensional Electrical Contact to a Two-Dimensional Material, *Science*, **342**(6158), 614 (2013).
- [278] Y. Zhou, H. Tan, Y. Sheng, Y. Fan, W. Xu, J. H. Warner, Utilizing Interlayer Excitons in Bilayer WS<sub>2</sub> for Increased Photovoltaic Response in Ultrathin Graphene Vertical Cross-Bar Photodetecting Tunneling Transistors, *ACS Nano*, **12**(5), 4669 (2018).
- [279] T. Jiang, H. Liu, D. Huang, S. Zhang, Y. Li, X. Gong, Y.-R. Shen, W.-T. Liu, et al., Valley and band structure engineering of folded MoS<sub>2</sub> bilayers, *Nature Nanotechnology*, **9**(10), 825 (2014).
- [280] F. Consadori, R. F. Frindt, Crystal Size Effects on the Exciton Absorption Spectrum of WSe<sub>2</sub>, *Physical Review B*, **2**(12), 4893 (1970).

- [281] G. Eda, H. Yamaguchi, D. Voiry, T. Fujita, M. Chen, M. Chhowalla, Photoluminescence from Chemically Exfoliated MoS<sub>2</sub>, *Nano Letters*, **11**(12), 5111 (2011).
- [282] S. S. Chou, B. Kaehr, J. Kim, B. M. Foley, M. De, P. E. Hopkins, J. Huang, C. J. Brinker, et al., Chemically Exfoliated MoS<sub>2</sub> as Near-Infrared Photothermal Agents, *Angewandte Chemie*, **125**(15), 4254 (2013).
- [283] L. A. King, W. Zhao, M. Chhowalla, D. J. Riley, G. Eda, Photoelectrochemical properties of chemically exfoliated MoS<sub>2</sub>, *Journal of Materials Chemistry A*, **1**(31), 8935 (2013).
- [284] L. Nurdiwijayanto, R. Ma, N. Sakai, T. Sasaki, Stability and Nature of Chemically Exfoliated MoS<sub>2</sub> in Aqueous Suspensions, *Inorganic Chemistry*, **56**(14), 7620 (2017).
- [285] Ł. Kłopotowski, C. Backes, A. A. Mitiglu, V. Vega-Mayoral, D. Hanlon, J. N. Coleman, V. Y. Ivanov, D. K. Maude, et al., Revealing the nature of excitons in liquid exfoliated monolayer tungsten disulphide, *Nanotechnology*, **27**(42), 425701 (2016).
- [286] V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, J. N. Coleman, Liquid Exfoliation of Layered Materials, *Science*, **340**(6139), 1226419 (2013).
- [287] K. Lee, H. Y. Kim, M. Lotya, J. N. Coleman, G. T. Kim, G. S. Duesberg, Electrical characteristics of molybdenum disulfide flakes produced by liquid exfoliation, *Advanced Materials*, **23**(36), 4178 (2011).
- [288] J. N. Coleman, M. Lotya, A. O'Neill, S. D. Bergin, P. J. King, U. Khan, K. Young, A. Gaucher, et al., Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials, *Science*, **331**(6017), 568 (2011).
- [289] M. Thirupuranthaka, R. V. Kashid, C. Sekhar Rout, D. J. Late, Temperature dependent Raman spectroscopy of chemically derived few layer MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> nanosheets, *Applied Physics Letters*, **104**(8), 081911 (2014).
- [290] S. M. Eichfeld, L. Hossain, Y.-C. Lin, A. F. Piasecki, B. Kupp, A. G. Birdwell, R. A. Burke, N. Lu, et al., Highly Scalable, Atomically Thin WSe<sub>2</sub> Grown via Metal–Organic Chemical Vapor Deposition, *ACS Nano*, **9**(2), 2080 (2015).
- [291] J. Etzkorn, H. A. Therese, F. Rocker, N. Zink, U. Kolb, W. Tremel, Metal-organic chemical vapor deposition synthesis of hollow inorganic-fullerene-type MoS<sub>2</sub> and MoSe<sub>2</sub> nanoparticles, *Advanced Materials*, **17**(19), 2372 (2005).
- [292] J. Cheon, J. E. Gozum, G. S. Girolami, Chemical Vapor Deposition of MoS<sub>2</sub> and TiS<sub>2</sub> Films From the Metal-Organic Precursors Mo(S-t-Bu)<sub>4</sub> and Ti(S-t-Bu)<sub>4</sub>, *Chemistry of Materials*, **9**(8), 1847 (1997).
- [293] J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, S. Helveg, H. Topsøe, B. S. Clausen, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, Size-dependent structure of MoS<sub>2</sub> nanocrystals, *Nature Nanotechnology*, **2**(1), 53 (2007).

- [294] Q. Feng, Y. Zhu, J. Hong, M. Zhang, W. Duan, N. Mao, J. Wu, H. Xu, et al., Growth of Large-Area 2D  $\text{MoS}_{2(1-x)}\text{Se}_{2x}$  Semiconductor Alloys, *Advanced Materials*, **26**(17), 2648 (2014).
- [295] R. Cheng, D. Li, H. Zhou, C. Wang, A. Yin, S. Jiang, Y. Liu, Y. Chen, et al., Electroluminescence and Photocurrent Generation from Atomically Sharp  $\text{WSe}_2/\text{MoS}_2$  Heterojunction p–n Diodes, *Nano Letters*, **14**(10), 5590 (2014).
- [296] L. Tong, T. Liu, R. Liang, S. Wang, J. Chen, J. Dai, L. Ye, L. Tong, et al., Growth of Transition Metal Dichalcogenides and Directly Modulating Their Properties by Chemical Vapor Deposition, *General Chemistry*, **3**(4), 182 (2017).
- [297] M. Xia, B. Li, K. Yin, G. Capellini, G. Niu, Y. Gong, W. Zhou, P. M. Ajayan, et al., Spectroscopic Signatures of AA' and AB Stacking of Chemical Vapor Deposited Bilayer  $\text{MoS}_2$ , *ACS Nano*, **9**(12), 12246 (2015).
- [298] A. Surrente, Ł. Kłopotowski, N. Zhang, M. Baranowski, A. A. Mitioğlu, M. V. Ballottin, P. C. Christianen, D. Dumcenco, et al., Intervalley Scattering of Inter-layer Excitons in a  $\text{MoS}_2/\text{MoSe}_2/\text{MoS}_2$  Heterostructure in High Magnetic Field, *Nano Letters*, **18**(6), 3994 (2018).
- [299] X. Lu, M. I. B. Utama, J. Lin, X. Gong, J. Zhang, Y. Zhao, S. T. Pantelides, J. Wang, et al., Large-Area Synthesis of Monolayer and Few-Layer  $\text{MoSe}_2$  Films on  $\text{SiO}_2$  Substrates, *Nano Letters*, **14**(5), 2419 (2014).
- [300] X. Wang, H. Feng, Y. Wu, L. Jiao, Controlled Synthesis of Highly Crystalline  $\text{MoS}_2$  Flakes by Chemical Vapor Deposition, *Journal of the American Chemical Society*, **135**(14), 5304 (2013).
- [301] J.-K. Huang, J. Pu, C.-L. Hsu, M.-H. Chiu, Z.-Y. Juang, Y.-H. Chang, W.-H. Chang, Y. Iwasa, et al., Large-Area Synthesis of Highly Crystalline  $\text{WSe}_2$  Monolayers and Device Applications, *ACS Nano*, **8**(1), 923 (2014).
- [302] Y.-H. Lee, X.-Q. Zhang, W. Zhang, M.-T. Chang, C.-T. Lin, K.-D. Chang, Y.-C. Yu, J. T.-W. Wang, et al., Synthesis of Large-Area  $\text{MoS}_2$  Atomic Layers with Chemical Vapor Deposition, *Advanced Materials*, **24**(17), 2320 (2012).
- [303] C. J. Docherty, P. Parkinson, H. J. Joyce, M.-H. Chiu, C.-H. Chen, M.-Y. Lee, L.-J. Li, L. M. Herz, et al., Ultrafast Transient Terahertz Conductivity of Monolayer  $\text{MoS}_2$  and  $\text{WSe}_2$  Grown by Chemical Vapor Deposition, *ACS Nano*, **8**(11), 11147 (2014).
- [304] C. González, B. Biel, Y. J. Dappe, Theoretical characterisation of point defects on a  $\text{MoS}_2$  monolayer by scanning tunnelling microscopy, *Nanotechnology*, **27**(10), 105702 (2016).
- [305] W. Zhou, X. Zou, S. Najmaei, Z. Liu, Y. Shi, J. Kong, J. Lou, P. M. Ajayan, et al., Intrinsic Structural Defects in Monolayer Molybdenum Disulfide, *Nano Letters*, **13**(6), 2615 (2013).

- [306] S. KC, R. C. Longo, R. Addou, R. M. Wallace, K. Cho, Impact of intrinsic atomic defects on the electronic structure of MoS<sub>2</sub> monolayers, *Nanotechnology*, **25**(37), 375703 (2014).
- [307] D. Liu, Y. Guo, L. Fang, J. Robertson, Sulfur vacancies in monolayer MoS<sub>2</sub> and its electrical contacts, *Applied Physics Letters*, **103**(18), 183113 (2013).
- [308] J. Hong, Z. Hu, M. Probert, K. Li, D. Lv, X. Yang, L. Gu, N. Mao, et al., Exploring atomic defects in molybdenum disulphide monolayers, *Nature Communications*, **6**, 1 (2015).
- [309] G. Plechinger, J. Mann, E. Preciado, D. Barroso, A. Nguyen, J. Eroms, C. Schüller, L. Bartels, et al., A direct comparison of CVD-grown and exfoliated MoS<sub>2</sub> using optical spectroscopy, *Semiconductor Science and Technology*, **29**(6), 064008 (2014).
- [310] A. K. Geim, I. V. Grigorieva, Van der Waals heterostructures, *Nature*, **499**(7459), 419 (2013).
- [311] S. Lippert, L. M. Schneider, D. Renaud, K. N. Kang, O. Ajayi, J. Kuhnert, M.-U. Halbich, O. M. Abdulmunem, et al., Influence of the substrate material on the optical properties of tungsten diselenide monolayers, *2D Materials*, **4**(2), 025045 (2017).
- [312] L. M. Schneider, S. Lippert, J. Kuhnert, O. Ajayi, D. Renaud, S. Firoozabadi, Q. Ngo, R. Guo, et al., The influence of the environment on monolayer tungsten diselenide photoluminescence, *Nano-Structures & Nano-Objects*, **15**, 84 (2018).
- [313] L. M. Schneider, S. Lippert, J. Kuhnert, D. Renaud, K. N. Kang, O. Ajayi, M.-U. Halbich, O. M. Abdulmunem, et al., The Impact of the Substrate Material on the Optical Properties of 2D WSe<sub>2</sub> Monolayers, *Semiconductors*, **52**(5), 565 (2018).
- [314] M. J. Dodge, Refractive properties of magnesium fluoride, *Applied Optics*, **23**(12), 1980 (1984).
- [315] I. H. Malitson, Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica, *Journal of the Optical Society of America*, **55**(10), 1205 (1965).
- [316] I. H. Malitson, Refraction and Dispersion of Synthetic Sapphire, *Journal of the Optical Society of America*, **52**(12), 1377 (1962).
- [317] H. R. Philipp, Optical Properties of Silicon Nitride, *Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science and Technology*, **120**(2), 295 (1973).
- [318] P. J. Gielisse, S. S. Mitra, J. N. Plendl, R. D. Griffis, L. C. Mansur, R. Marshall, E. A. Pascoe, Lattice Infrared Spectra of Boron Nitride and Boron Monophosphide, *Physical Review*, **155**(3), 1039 (1967).
- [319] M. K. L. Man, S. Deckoff-Jones, A. Winchester, G. Shi, G. Gupta, A. D. Mohite, S. Kar, E. Kioupakis, et al., Protecting the properties of monolayer MoS<sub>2</sub> on



- silicon based substrates with an atomically thin buffer, *Scientific Reports*, **6**(1), 20890 (2016).
- [320] A. F. Rigosi, H. M. Hill, Y. Li, A. Chernikov, T. F. Heinz, Probing Interlayer Interactions in Transition Metal Dichalcogenide Heterostructures by Optical Spectroscopy: MoS<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> and MoSe<sub>2</sub>/WSe<sub>2</sub>, *Nano Letters*, **15**(8), 5033 (2015).
- [321] W. M. Yim, R. J. Paff, Thermal expansion of AlN, sapphire, and silicon, *Journal of Applied Physics*, **45**(3), 1456 (1974).
- [322] N. Morell, A. Reserbat-Plantey, I. Tsioutsios, K. G. Schädler, F. Dubin, F. H. Koppens, A. Bachtold, High Quality Factor Mechanical Resonators Based on WSe<sub>2</sub> Monolayers, *Nano Letters*, **16**(8), 5102 (2016).
- [323] S. H. El-Mahalawy, B. L. Evans, The thermal expansion of 2H-MoS<sub>2</sub>, 2H-MoSe<sub>2</sub> and 2H-WSe<sub>2</sub> between 20 and 800 C, *Journal of Applied Crystallography*, **9**, 403 (1976).
- [324] S. B. Desai, G. Seol, J. S. Kang, H. Fang, C. Battaglia, R. Kapadia, J. W. Ager, J. Guo, et al., Strain-Induced Indirect to Direct Bandgap Transition in Multilayer WSe<sub>2</sub>, *Nano Letters*, **14**(8), 4592 (2014).
- [325] L. Su, Y. Yu, L. Cao, Y. Zhang, Effects of substrate type and material-substrate bonding on high-temperature behavior of monolayer WS<sub>2</sub>, *Nano Research*, **8**(8), 2686 (2015).
- [326] D. Birkedal, J. Singh, V. G. Lyssenko, J. Erland, J. M. Hvam, Binding of Quasi-Two-Dimensional Biexcitons, *Physical Review Letters*, **76**(4), 672 (1996).
- [327] R. T. Phillips, D. J. Lovering, G. J. Denton, G. W. Smith, Biexciton creation and recombination in a GaAs quantum well, *Physical Review B*, **45**(8), 4308 (1992).
- [328] M. R. Amirzada, A. Tatzel, V. Viereck, H. Hillmer, Surface roughness analysis of SiO<sub>2</sub> for PECVD, PVD and IBD on different substrates, *Applied Nanoscience*, **6**(2), 215 (2016).
- [329] B. Amin, T. P. Kaloni, U. Schwingenschlögl, Strain engineering of WS<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, and WTe<sub>2</sub>, *RSC Advances*, **4**(65), 34561 (2014).
- [330] P. Gupta, A. A. Rahman, S. Subramanian, S. Gupta, A. Thamizhavel, T. Orlova, S. Rouvimov, S. Vishwanath, et al., Layered transition metal dichalcogenides: promising near-lattice-matched substrates for GaN growth, *Scientific Reports*, **6**(1), 23708 (2016).
- [331] A. A. Tonkikh, E. N. Voloshina, P. Werner, H. Blumtritt, B. Senkovskiy, G. Güntherodt, S. S. P. Parkin, Y. S. Dedkov, Structural and electronic properties of epitaxial multilayer h-BN on Ni(111) for spintronics applications, *Scientific Reports*, **6**(1), 23547 (2016).
- [332] C. Ruppert, A. Chernikov, H. M. Hill, A. F. Rigosi, T. F. Heinz, The Role of Electronic and Phononic Excitation in the Optical Response of Monolayer WS<sub>2</sub> after Ultrafast Excitation, *Nano Letters*, **17**(2), 644 (2017).

- [333] N. Kumar, Q. Cui, F. Ceballos, D. He, Y. Wang, H. Zhao, Exciton-exciton annihilation in MoSe<sub>2</sub> monolayers, *Physical Review B*, **89**(12), 125427 (2014).
- [334] D. Sun, Y. Rao, G. A. Reider, G. Chen, Y. You, L. Br  zin, A. R. Harutyunyan, T. F. Heinz, Observation of Rapid Exciton–Exciton Annihilation in Monolayer Molybdenum Disulfide, *Nano Letters*, **14**(10), 5625 (2014).
- [335] S. Mouri, Y. Miyauchi, M. Toh, W. Zhao, G. Eda, K. Matsuda, Nonlinear photoluminescence in atomically thin layered WSe<sub>2</sub> arising from diffusion-assisted exciton-exciton annihilation, *Physical Review B*, **90**(15), 155449 (2014).
- [336] C. Daniel, L. M. Herz, C. Silva, F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, Exciton bimolecular annihilation dynamics in supramolecular nanostructures of conjugated oligomers, *Physical Review B*, **68**(23), 235212 (2003).
- [337] T. Förster, Energiewanderung und Fluoreszenz, *Annalen der Physik*, **6**(2), 55 (1948).
- [338] A. Suna, Kinematics of exciton-exciton annihilation in molecular crystals, *Physical Review B*, **1**(4), 1716 (1970).
- [339] C. E. Swenberg, W. T. Stacy, Influence of Resonance Transfer and Exciton Diffusion on Luminescence Decay, *physica status solidi (b)*, **36**(2), 717 (1969).
- [340] R. C. Powell, Z. Soos, Singlet Exciton Energy Transfer in Organic Solids, *Journal of Luminescence*, **11**, 1 (1975).
- [341] C. Berney, G. F. Danuser, FRET or no FRET: a quantitative comparison, *Biophysical Journal*, **84**(June), 3992 (2003).
- [342] U. Kaiser, S. Gies, S. Geburt, F. Riedel, C. Ronning, W. Heimbrodtt, Luminescence and energy transfer processes in ensembles and single Mn or Tb doped ZnS nanowires, *Journal of Applied Physics*, **113**(7), 073506 (2013).
- [343] F. Cadiz, C. Robert, E. Courtade, M. Manca, L. Martinelli, T. Taniguchi, K. Watanabe, T. Amand, et al., Exciton diffusion in WSe<sub>2</sub> monolayers embedded in a van der Waals heterostructure, *Applied Physics Letters*, **112**(15), 152106 (2018).
- [344] K. von Rottkay, T. Richardson, M. Rubin, J. Slack, Effective Medium Approximation of the Optical Properties of Electrochromic Cerium-Titanium Oxide Compounds, *Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XV*, **3138**, 9 (1997).
- [345] K.-D. Park, O. Khatib, V. Kravtsov, G. Clark, X. Xu, M. B. Raschke, Hybrid Tip-Enhanced Nanospectroscopy and Nanoimaging of Monolayer WSe<sub>2</sub> with Local Strain Control, *Nano Letters*, **16**(4), 2621 (2016).
- [346] Y. Sheng, W. Xu, X. Wang, Z. He, Y. Rong, J. H. Warner, Mixed multilayered vertical heterostructures utilizing strained monolayer WS<sub>2</sub>, *Nanoscale*, **8**(5), 2639 (2016).

- [347] J. T. Mlack, P. Masih Das, G. Danda, Y.-C. Chou, C. H. Naylor, Z. Lin, N. P. López, T. Zhang, et al., Transfer of monolayer TMD WS<sub>2</sub> and Raman study of substrate effects, *Scientific Reports*, **7**(1), 43037 (2017).
- [348] D. Sercombe, S. Schwarz, O. D. Pozo-Zamudio, F. Liu, B. J. Robinson, E. A. Chekhovich, I. I. Tartakovskii, O. Kolosov, et al., Optical investigation of the natural electron doping in thin MoS<sub>2</sub> films deposited on dielectric substrates, *Scientific Reports*, **3**(1), 3489 (2013).
- [349] N. Scheuschner, O. Ochedowski, A.-M. Kaulitz, R. Gillen, M. Schleberger, J. Maultzsch, Photoluminescence of freestanding single- and few-layer MoS<sub>2</sub>, *Physical Review B*, **89**(12), 125406 (2014).
- [350] G. Plechinger, F.-X. Schrettenbrunner, J. Eroms, D. Weiss, C. Schüller, T. Korn, Low-temperature photoluminescence of oxide-covered single-layer MoS<sub>2</sub>, *physica status solidi (RRL) - Rapid Research Letters*, **6**(3), 126 (2012).
- [351] A. A. Puretzky, L. Liang, X. Li, K. Xiao, B. G. Sumpter, V. Meunier, D. B. Geohegan, Twisted MoSe<sub>2</sub> Bilayers with Variable Local Stacking and Interlayer Coupling Revealed by Low-Frequency Raman Spectroscopy, *ACS Nano*, **10**(2), 2736 (2016).
- [352] S. Huang, L. Liang, X. Ling, A. A. Puretzky, D. B. Geohegan, B. G. Sumpter, J. Kong, V. Meunier, et al., Low-Frequency Interlayer Raman Modes to Probe Interface of Twisted Bilayer MoS<sub>2</sub>, *Nano Letters*, **16**(2), 1435 (2016).
- [353] K. Liu, L. Zhang, T. Cao, C. Jin, D. Qiu, Q. Zhou, A. Zettl, P. Yang, et al., Evolution of interlayer coupling in twisted molybdenum disulfide bilayers, *Nature Communications*, **5**(1), 4966 (2014).
- [354] S. Yang, J. Kang, Q. Yue, K. Yao, Vapor Phase Growth and Imaging Stacking Order of Bilayer Molybdenum Disulfide, *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**(17), 9203 (2014).
- [355] J. Yan, J. Xia, X. Wang, L. Liu, J.-L. Kuo, B. K. Tay, S. Chen, W. Zhou, et al., Stacking-Dependent Interlayer Coupling in Trilayer MoS<sub>2</sub> with Broken Inversion Symmetry, *Nano Letters*, **15**(12), 8155 (2015).
- [356] J. He, K. Hummer, C. Franchini, Stacking effects on the electronic and optical properties of bilayer transition metal dichalcogenides MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub>, *Physical Review B*, **89**(7), 075409 (2014).
- [357] G. Berghäuser, E. Malic, Analytical approach to excitonic properties of MoS<sub>2</sub>, *Physical Review B*, **89**(12), 125309 (2014).
- [358] T. Stroucken, S. W. Koch, Optically bright p -excitons indicating strong Coulomb coupling in transition-metal dichalcogenides, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **27**(34), 345003 (2015).
- [359] L. Yuan, L. Huang, Exciton dynamics and annihilation in WS<sub>2</sub> 2D semiconductors, *Nanoscale*, **7**(16), 7402 (2015).

- [360] B. Scharf, D. Van Tuan, I. Žutić, H. Dery, Dynamical Screening of Excitons in Monolayer Transition-Metal Dichalcogenides, *arXiv*, (1801.06217v1), (2018).
- [361] J. Ye, T. Yan, B. Niu, Y. Li, X. Zhang, Nonlinear dynamics of trions under strong optical excitation in monolayer MoSe<sub>2</sub>, *Scientific Reports*, **8**(1), 2389 (2018).
- [362] X. Fan, W. Zheng, H. Liu, X. Zhuang, P. Fan, Y. Gong, H. Li, X. Wu, et al., Non-linear photoluminescence in monolayer WS<sub>2</sub>: parabolic emission and excitation fluence-dependent recombination dynamics, *Nanoscale*, **9**(21), 7235 (2017).
- [363] H. S. Lee, M. S. Kim, H. Kim, Y. H. Lee, Identifying multiexcitons in MoS<sub>2</sub> monolayers at room temperature, *Physical Review B*, **93**(14), 1 (2016).
- [364] S. Juršenas, S. Miasojedovas, G. Kurilčik, A. Žukauskas, P. R. Hageman, Luminescence decay in highly excited GaN grown by hydride vapor-phase epitaxy, *Applied Physics Letters*, **83**(1), 66 (2003).
- [365] S. Juršenas, N. Kurilčik, G. Kurilčik, A. Žukauskas, P. Prystawko, M. Leszcynski, T. Suski, P. Perlin, et al., Decay of stimulated and spontaneous emission in highly excited homoepitaxial GaN, *Applied Physics Letters*, **78**(24), 3776 (2001).
- [366] S. Juršenas, G. Kurilčik, A. Žukauskas, Dense electron-hole plasma cooling due to second nonequilibrium-phonon bottleneck in CdS crystallites, *Physical Review B*, **58**(19), 12937 (1998).
- [367] E. Meneses, N. Jannuzzi, J. Ramos, R. Luzzi, R. Leite, Many-body and hot-phonon effects in the radiative emission spectrum of CdS under high excitation intensities, *Physical Review B*, **11**(6) (1970).
- [368] F. Binet, J. Y. Duboz, J. Off, F. Scholz, High-excitation photoluminescence in GaN: Hot-carrier effects and the Mott transition, *Physical Review B*, **60**(7), 4715 (1999).
- [369] S. Bhattacharyya, A. K. Singh, Semiconductor-metal transition in semiconducting bilayer sheets of transition-metal dichalcogenides, *Physical Review B*, **86**(7), 075454 (2012).
- [370] D. Kozawa, A. Carvalho, I. Verzhbitskiy, F. Giustiniano, Y. Miyauchi, S. Mouri, A. H. Castro Neto, K. Matsuda, et al., Evidence for Fast Interlayer Energy Transfer in MoSe<sub>2</sub>/WS<sub>2</sub> Heterostructures, *Nano Letters*, **16**(7), 4087 (2016).
- [371] X. Zhu, N. R. Monahan, Z. Gong, H. Zhu, K. W. Williams, C. A. Nelson, Charge Transfer Excitons at van der Waals Interfaces, *Journal of the American Chemical Society*, **137**(26), 8313 (2015).
- [372] H. Yu, Y. Wang, Q. Tong, X. Xu, W. Yao, Anomalous Light Cones and Valley Optical Selection Rules of Interlayer Excitons in Twisted Heterobilayers, *Physical Review Letters*, **115**(18), 1 (2015).
- [373] H. Terrones, E. D. Corro, S. Feng, J. M. Poumirol, D. Rhodes, D. Smirnov, N. R. Pradhan, Z. Lin, et al., New First Order Raman-active Modes in Few Layered Transition Metal Dichalcogenides, *Scientific Reports*, **4**(1), 4215 (2015).

- [374] K. P. O'Donnell, X. Chen, Temperature dependence of semiconductor band gaps, *Applied Physics Letters*, **58**(25), 2924 (1991).
- [375] Y. Varshni, Temperature dependence of the energy gap in semiconductors, *Physica*, **34**(1), 149 (1967).
- [376] S. Tongay, J. Zhou, C. Ataca, K. Lo, T. S. Matthews, J. Li, J. C. Grossman, J. Wu, Thermally Driven Crossover from Indirect toward Direct Bandgap in 2D Semiconductors: MoSe<sub>2</sub> versus MoS<sub>2</sub>, *Nano Letters*, **12**(11), 5576 (2012).
- [377] J. W. Christopher, B. B. Goldberg, A. K. Swan, Long tailed trions in monolayer MoS<sub>2</sub>: Temperature dependent asymmetry and resulting red-shift of trion photoluminescence spectra, *Scientific Reports*, **7**(1), 14062 (2017).
- [378] M. Currie, A. T. Hanbicki, G. Kioseoglou, B. T. Jonker, Optical control of charged exciton states in tungsten disulfide, *Applied Physics Letters*, **106**(20), 201907 (2015).
- [379] J. Krustok, R. Kaupmees, R. Jaanisoo, V. Kiisk, I. Sildos, B. Li, Y. Gong, Local strain-induced band gap fluctuations and exciton localization in aged WS<sub>2</sub> monolayers, *AIP Advances*, **7**(6), 065005 (2017).
- [380] Z. Nie, R. Long, L. Sun, C.-C. Huang, J. Zhang, Q. Xiong, D. W. Hewak, Z. Shen, et al., Ultrafast Carrier Thermalization and Cooling Dynamics in Few-Layer MoS<sub>2</sub>, *ACS Nano*, **8**(10), 10931 (2014).
- [381] H. Zhu, J. Wang, Z. Gong, Y. D. Kim, J. Hone, X.-Y. Zhu, Interfacial Charge Transfer Circumventing Momentum Mismatch at Two-Dimensional van der Waals Heterojunctions, *Nano Letters*, **17**(6), 3591 (2017).
- [382] J. Kuhnert, A. Rahimi-Iman, W. Heimbrodtt, Magneto photoluminescence measurements of tungsten disulphide monolayers, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **29**(8), 08LT02 (2017).
- [383] S.-Y. Chen, C. Zheng, M. S. Fuhrer, J. Yan, Helicity-Resolved Raman Scattering of MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, and WSe<sub>2</sub> Atomic Layers, *Nano Letters*, **15**(4), 2526 (2015).
- [384] A. Berkdemir, H. R. Gutiérrez, A. R. Botello-Méndez, N. Perea-López, A. L. Elías, C.-I. Chia, B. Wang, V. H. Crespi, et al., Identification of individual and few layers of WS<sub>2</sub> using Raman Spectroscopy, *Scientific Reports*, **3**(1), 1755 (2013).
- [385] C. Colvard, R. Merlin, M. V. Klein, A. C. Gossard, Observation of Folded Acoustic Phonons in a Semiconductor Superlattice, *Physical Review Letters*, **45**(4), 298 (1980).
- [386] C. Lee, H. Yan, L. E. Brus, T. F. Heinz, J. Hone, S. Ryu, Anomalous lattice vibrations of single- and few-layer MoS<sub>2</sub>, *ACS Nano*, **4**(5), 2695 (2010).
- [387] A. Molina-Sánchez, L. Wirtz, Phonons in single-layer and few-layer MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub>, *Physical Review B*, **84**(15), 155413 (2011).

- [388] H. Tada, A. E. Kumpel, R. E. Lathrop, J. B. Slanina, P. Nieva, P. Zavracky, I. N. Miaoulis, P. Y. Wong, Thermal expansion coefficient of polycrystalline silicon and silicon dioxide thin films at high temperatures, *Journal of Applied Physics*, **87**(9 I), 4189 (2000).
- [389] A. A. Mitioglu, P. Plochocka, J. N. Jadczak, W. Escoffier, G. L. J. A. Rikken, L. Kulyuk, D. K. Maude, Optical manipulation of the exciton charge state in single-layer tungsten disulfide, *Physical Review B*, **88**(24), 245403 (2013).
- [390] G. Kioseoglou, M. Korkusinski, T. Scrace, A. T. Hanbicki, M. Currie, B. T. Jonker, A. Petrou, Spin effects in MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> single layers, *pss rapid research letters*, **9**, 1 (2015).
- [391] A. M. Jones, H. Yu, J. R. Schaibley, J. Yan, D. G. Mandrus, T. Taniguchi, K. Watanabe, H. Dery, et al., Excitonic luminescence upconversion in a two-dimensional semiconductor, *Nature Physics*, **12**(4), 323 (2016).
- [392] S. Helmrich, R. Schneider, A. W. Achtstein, A. Arora, B. Herzog, S. M. de Vasconcellos, M. Kolarczik, O. Schöps, et al., Exciton-phonon coupling in mono- and bilayer MoTe<sub>2</sub>, *2D Materials*, **5**(4), 045007 (2018).
- [393] C. B. à la Guillaume, P. Lavallard, Magnetoemission of GaSb: Free and bound excitons, *Physica Status Solidi (b)*, **59**(2), 545 (1973).
- [394] G. Plechinger, P. Nagler, A. Arora, A. Granados del Águila, M. V. Ballottin, T. Frank, P. Steinleitner, M. Gmitra, et al., Excitonic Valley Effects in Monolayer WS<sub>2</sub> under High Magnetic Fields, *Nano Letters*, **16**(12), 7899 (2016).
- [395] H. Rostami, R. Roldán, E. Cappelluti, R. Asgari, F. Guinea, Theory of strain in single-layer transition metal dichalcogenides, *Physical Review B*, **92**(19), 195402 (2015).
- [396] A. Kormányos, V. Zólyomi, N. D. Drummond, P. Rakya, G. Burkard, V. I. Fal'ko, Monolayer MoS<sub>2</sub>: Trigonal warping, the  $\Gamma$  valley, and spin-orbit coupling effects, *Physical Review B*, **88**(4), 045416 (2013).
- [397] T. Godde, D. Schmidt, J. Schmutzler, M. Aßmann, J. Debus, F. Withers, E. M. Alexeev, O. Del Pozo-Zamudio, et al., Exciton and trion dynamics in atomically thin MoSe<sub>2</sub> and WSe<sub>2</sub>: Effect of localization, *Physical Review B*, **94**(16), 165301 (2016).
- [398] A. Hichri, I. Ben Amara, S. Ayari, S. Jaziri, Exciton center-of-mass localization and dielectric environment effect in monolayer WS<sub>2</sub>, *Journal of Applied Physics*, **121**(23), 235702 (2017).
- [399] T. Smoleński, M. Goryca, M. Koperski, C. Faugeras, T. Kazimierczuk, A. Bogucki, K. Nogajewski, P. Kossacki, et al., Tuning Valley Polarization in a WSe<sub>2</sub> Monolayer with a Tiny Magnetic Field, *Physical Review X*, **6**(2), 021024 (2016).
- [400] H. S. Bennett, E. A. Stern, Faraday Effect in Solids, *Physical Review*, **137**(2A), A448 (1965).

- 
- [401] J. Wierzbowski, J. Klein, F. Sigger, C. Straubinger, M. Kremser, T. Taniguchi, K. Watanabe, U. Wurstbauer, et al., Direct exciton emission from atomically thin transition metal dichalcogenide heterostructures near the lifetime limit, *Scientific Reports*, **7**(1), 12383 (2017).
- [402] A. Steinhoff, M. Rösner, F. Jahnke, T. O. Wehling, C. Gies, Influence of excited carriers on the optical and electronic properties of MoS<sub>2</sub>, *Nano Letters*, **14**(7), 3743 (2014).

# Abbildungsverzeichnis

Abb. 2.1	Aufbau der Kristallstruktur ...	6
Abb. 2.2	Schema der Brillouinzone für ein hexagonales Kristallgitter...	9
Abb. 2.3	Schematische Darstellung von akustischen und optischen Phononenmoden...	11
Abb. 2.4	Schematische Darstellung der Phononendispersion am Beispiel von Germanium in der 111-Kristallrichtung...	12
Abb. 2.5	Energieschema der verschiedenen Streuprozesse...	15
Abb. 2.6	Eindimensionale Bandstruktur für ein Elektron in einem verschwindenden periodischen Potential in der ersten Brillouinzone...	17
Abb. 2.7	Bandstrukturverlauf für einen direkten und einen indirekten Halbleiter...	18
Abb. 2.8	Schematische Darstellung eines Absorptionsprozesses in einem Halbleiter...	19
Abb. 2.9	Ansicht einer TMD-Monolage und die zwei möglichen Kristallstrukturen 2H und 3R...	23
Abb. 2.10	Schematische Einteilchenbandstruktur für ein TMD auf Molybdänbasis und auf Wolframbasis...	25
Abb. 2.11	Schematische Darstellung von Exzitonen in Volumenmaterial und Monolage...	27
Abb. 2.12	Schematische Darstellung von Exziton, Trion und Biexzitonenbildung...	30
Abb. 2.13	Schematische Darstellung der Bandstruktur in den beiden K-Tälern mit und ohne angelegtes externes Magnetfeld...	31
Abb. 3.1	Schemazeichnung des verwendeten Ramanmikroskopaufbaus...	36
Abb. 3.2	Schematische Darstellung des Magnet-Photolumineszenz-Aufbaus	38
Abb. 3.3	Schematische Darstellung des Mikro-Photolumineszenz-Aufbaus...	40
Abb. 3.4	Schematische Darstellung des Funktionsprinzips einer Streakkamera...	43
Abb. 3.5	Beispielhaftes Streakkamerabild einer WS <sub>2</sub> -Monolagenprobe...	44
Abb. 4.1	Mikroskopbilder der vermessenen WSe <sub>2</sub> -Proben auf den vier Substraten SiO <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub> , SiN <sub>x</sub> und Saphir mit und ohne eingefügter hBN-Zwischenschicht...	50
Abb. 4.2	Photolumineszenzspektren der vermessenen Proben zur Abhängigkeit des Substrats gemessen bei Raumtemperatur (300 K)...	51
Abb. 4.3	Linearität zwischen Anregung und Emission für alle vermessenen Proben gemessen bei Raumtemperatur (300 K)...	53



Abb. 4.4	Gemessene Ramanspektren für Proben mit und ohne hBN...	56
Abb. 4.5	Detaillierte Raman-Linienscans zur Ermittlung der Probendicke an WSe <sub>2</sub> -Proben ...	57
Abb. 4.6	Ramanspektren der einzelnen Proben mit verschiedener Dicke...	58
Abb. 4.7	Vergleich der Ramanspektren der WSe <sub>2</sub> -Monolagen auf verschiedenen Substraten...	59
Abb. 4.8	Ermittelte Zeitkonstanten $\tau_2$ und $\tau_3$ für den Zerfall der Photolumineszenz für verschiedene Substrate bei unterschiedlichen Anregungsdichten...	60
Abb. 4.9	Abhängigkeit der Photolumineszenzlebensdauer von der Anregungsdichte gezeigt für die WSe <sub>2</sub> -Probe auf hBN auf SiO <sub>2</sub> ...	61
Abb. 4.10	Beobachtung von Exziton-Exziton Annihilation mit steigender Anregungsdichte für WSe <sub>2</sub> -Proben auf SiO <sub>2</sub> und SiN <sub>x</sub> mit und ohne hBN...	63
Abb. 4.11	Photolumineszenzintensität für Exziton und Trion als Funktion der Anregungsdichte für hohe Leistungen...	66
Abb. 4.12	Gemessene Transienten der WSe <sub>2</sub> -Probe auf Saphir (exfoliert), gemessen bei Raumtemperatur...	69
Abb. 4.13	Mikroskopbilder der vermessenen CVD-gewachsenen WSe <sub>2</sub> -Proben auf SiO <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub> und SiN <sub>x</sub> ...	70
Abb. 4.14	Photolumineszenzspektren der CVD-gewachsenen WSe <sub>2</sub> -Proben auf SiO <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub> und SiN <sub>x</sub> ...	71
Abb. 4.15	Energetische Lage, Halbwertsbreite und integrierte Intensität der Photolumineszenzbande der CVD-gewachsenen WSe <sub>2</sub> -Proben...	72
Abb. 4.16	Mikroskopbilder der AA- und AB-Stapelfolgen WSe <sub>2</sub> ...	74
Abb. 4.17	Gemessener Reflektionskontrast $\frac{\Delta R}{R}$ für Monolagen, AA- und AB-Stapelfolgen auf den beiden Substraten SiO <sub>2</sub> und MgF <sub>2</sub> ...	76
Abb. 4.18	Beispielhaftes Ramanspektrum einer Monolage WSe <sub>2</sub> und Analyse von Monolage, AA- und AB-Stapelfolge auf SiO <sub>2</sub> ...	78
Abb. 4.19	Integrierte Transienten für eine Monolage WSe <sub>2</sub> auf SiO <sub>2</sub> für verschiedene Anregungsleistungen...	79
Abb. 4.20	Doppelt logarithmische Auftragung der ermittelten Zerfallszeit $\tau$ über der Anregungsleistung für Monolagen WSe <sub>2</sub> auf den drei Substraten SiO <sub>2</sub> , MgF <sub>2</sub> und SiN <sub>x</sub> ...	80
Abb. 4.21	Doppelt logarithmische Auftragung der ermittelten Zerfallszeit $\tau$ über der Anregungsleistung für Monolage, AA- und AB-Stapelfolgen WSe <sub>2</sub> auf SiO <sub>2</sub> ...	82
Abb. 4.22	Abhängigkeit der Photolumineszenzlebenszeit von der energetischen Position auf der Emissionsbande für eine Monolage WSe <sub>2</sub> auf SiN <sub>x</sub> ...	83
Abb. 5.1	Mikroskopbilder der Proben zur Messung der Abhängigkeit einer Einkapselung mit hBN...	86
Abb. 5.2	Photolumineszenzspektren der vermessenen Proben zur Überprüfung des Einflusses der hBN-Position...	87

Abb. 5.3	Ermittelte Lage der wichtigen $A_g^1$ - und $E_{2g}^1$ -Ramanlinien von WSe <sub>2</sub> und MoSe <sub>2</sub> zur Überprüfung des Einflusses der hBN-Position...	90
Abb. 5.4	Bestimmung der $\alpha$ -Werte für Exziton, Trion, Biexziton und gebundenes Exziton am Beispiel der hBN/WSe <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> -Probe...	91
Abb. 5.5	Abhängigkeit des Linearitätsfaktors $\alpha$ von der Temperatur am Beispiel der hBN-WSe <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub> -Probe...	92
Abb. 5.6	Abhängigkeit der Peakposition der verschiedenen exzitonischen Übergänge von der Temperatur...	93
Abb. 5.7	Ermittelte Zerfallskonstanten $\tau_1$ auf kurzen Zeitskalen für alle Proben bei einer Temperatur von 10 K...	95
Abb. 5.8	Ermittelte Transienten der einzelnen strahlenden Übergänge für beide WSe <sub>2</sub> /MoSe <sub>2</sub> -Heterostrukturen bei 10 K...	96
Abb. 6.1	Mikroskopbilder der vermessenen CVD-gewachsenen WS <sub>2</sub> -Proben	100
Abb. 6.2	Beispielhaftes Ramanspektrum einer CVD-gewachsenen WS <sub>2</sub> -Monolage mit Zuordnung der einzelnen auftretenden Linien...	101
Abb. 6.3	Raumtemperatur Photolumineszenzspektren der beiden CVD-gewachsenen Proben und $\alpha$ -Plot...	102
Abb. 6.4	Zuordnung der Resonanzen der WS <sub>2</sub> -Photolumineszenz bei 10 K. Lineare und logarithmische Darstellung...	103
Abb. 6.5	Temperaturabhängigkeit der Photolumineszenz von WS <sub>2</sub> ...	104
Abb. 6.6	Photolumineszenzspektrum der WS <sub>2</sub> -Probe auf Saphir bei tiefen Temperaturen (10 K) mit den zugehörigen Fits...	105
Abb. 6.7	Halbwertsbreiten und energetische Position der exzitonischen Übergänge in WS <sub>2</sub> in Abhängigkeit der Temperatur...	106
Abb. 6.8	Photolumineszenzspektren der WS <sub>2</sub> -Proben auf SiO <sub>2</sub> und Saphir für Felder bis zu 7 T. Gemessen in $\sigma^+$ - und $\sigma^-$ -polarisierter Basis	109
Abb. 6.9	Photolumineszenzspektren der WS <sub>2</sub> -Probe auf SiO <sub>2</sub> bei einem angelegten Feld von bis zu 7 T. Die $\sigma^+$ - und $\sigma^-$ -polarisierten Emissionen wurden mit Gaußkurven angefitet...	110
Abb. 6.10	Energetische Aufspaltung der einzelnen exzitonischen Zustände in WS <sub>2</sub> in Abhängigkeit des angelegten Magnetfeldes...	112
Abb. 6.11	Photolumineszenzspektrum der MoSe <sub>2</sub> -Probe auf Saphir ohne angelegtes Feld...	114
Abb. 6.12	Photolumineszenzspektren der MoSe <sub>2</sub> -Probe auf Saphir bei einem angelegten Feld von bis zu 7 T...	115
Abb. 6.13	Energetische Aufspaltung MoSe <sub>2</sub> -Probe auf Saphir bei einem angelegten Feld von bis zu 7 T...	117
Abb. 6.14	Beispielhaftes Photolumineszenzspektrum der WSe <sub>2</sub> -Probe auf MgF <sub>2</sub> bei tiefen Temperaturen (2 K) und nach Anregung mit einem roten Helium-Neon-Laser (632 nm)...	119
Abb. 6.15	2D-Farbdarstellung aller gemessenen Photolumineszenzspektren der WSe <sub>2</sub> -Probe auf MgF <sub>2</sub> bei tiefen Temperaturen...	120
Abb. 6.16	Polardarstellung der ermittelten Photolumineszenzintensität des Exzitons in Abhängigkeit des Drehwinkels der $\lambda/2$ -Wellenplatte...	121

# Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1	Übersicht über die g-Faktoren aus der Literatur . . . . .	32
Tab. 4.1	Übersicht über die ermittelten Exzitonenenergien $E_X$ , Halbwertsbreiten $\Gamma$ und das Exziton/Trion-Verhältnis von $\text{WSe}_2$ auf verschiedenen Substraten. . . . .	52
Tab. 4.2	Übersicht über die ermittelten Fitparameter unter Verwendung des Modells zur Exziton-Exziton Annihilation. Betrachtet werden die beiden Grenzfälle von rein diffusionslimitierter und rein Dipol-Dipol dominierter Annihilation . . . . .	64
Tab. 4.3	Übersicht über die ermittelten Zerfallszeiten $\tau_2$ auf mittleren Zeitskalen mit und ohne hBN-Zwischenschicht. . . . .	65
Tab. 4.4	Errechnete Werte für die effektive Dielektrizitätskonstante $\epsilon_{\text{eff}}$ , die Abschirmungslänge $l_d$ , sowie die dazugehörige kritische Ladungsträgerdichte $n_M$ für alle $\text{WSe}_2$ -Proben des Probensets 1... . . . .	67
Tab. 4.5	Ermittelte Werte für die Diffusionskonstante $D$ und die Zerfallszeit $\tau$ für Probenset 1... . . . .	68
Tab. 4.6	Ermittelte Werte für die energetische Lage der Exzitonen in $\text{WSe}_2$ . . . . .	77
Tab. 5.1	Übersicht über die ermittelten Werte für die Exzitonenenergie ( $E_x$ ), die Halbwertsbreite der Emission ( $\Gamma$ ) und das Trion/Exziton-Verhältnis... . . . .	88
Tab. 5.2	Übersicht über die ermittelten Werte für die Emissionsenergie bei 0 K und die Kopplung von Exziton und Trion an das phononische System. . . . .	94
Tab. 6.1	Übersicht über die ermittelten energetischen Lagen bei 0 K und die dazugehörigen Kopplungskonstanten in beiden $\text{WS}_2$ -Proben . . . . .	107
Tab. 6.2	Übersicht über die ermittelten energetischen Aufspaltungen im Magnetfeld für beide $\text{WS}_2$ -Proben und die zugehörigen g-Faktoren . . . . .	113
Tab. 6.3	Übersicht über die ermittelten energetischen Aufspaltungen im Magnetfeld für die $\text{MoSe}_2$ -Probe und die zugehörigen g-Faktoren... . . . .	118



# Wissenschaftliche Beiträge

## Veröffentlichungen

- **J. Kuhnert**, A. Rahimi-Iman und W. Heimbrodtt, *Magneto photoluminescence measurements of tungsten disulphide monolayers*, J. Phys.: Condens. Matter 29, 08LT02 (2017)
- S. Lippert, L. M. Schneider, D. Renaud, K.N. Kang, O. Ajayi, **J. Kuhnert**, M-U. Halbich, O.M Abdulmunem, K. Hassoon, S. Edalati-Boostan, Y.D. Kim, W. Heimbrodtt, E-H. Yang, J.C. Hone und A. Rahimi-Iman, *Influence of the substrate material on the optical properties of tungsten diselenide monolayers*, 2D Mater. 4, 025045 (2017)
- L. M. Schneider\*, S. Lippert\*, **J. Kuhnert\***, O. Ajayi, D. Renaud, S. Firoozabadi, Q. Ngo, R. Guo, Y.D. Kim, W. Heimbrodtt, J.C. Hone und A. Rahimi-Iman, *The influence of the environment on monolayer tungsten diselenide photoluminescence*, NANOSO 15, 84-97 (2017)
- L. M. Schneider\*, S. Lippert\*, **J. Kuhnert\***, D. Renaud, K.N. Kang, O. Ajayi, M-U. Halbich, O. Abdulmunem, X. Lin, K. Hassoon, S. Edalati-Boostan, Y.D. Kim, W. Heimbrodtt, E.H. Yang, J.C. Hone und A. Rahimi-Iman, *The Impact of the Substrate Material on the Optical Properties of 2D WSe<sub>2</sub> Monolayers*, Semiconductors 52, 565-571 (2018)
- L. M. Schneider\*, **J. Kuhnert\***, S. Lippert, D. Renaud, W. Heimbrodtt, O. Ajayi, Y.D. Kim, J.C. Hone, K.N. Kang, E.H. Yang und A. Rahimi-Iman, *Density-dependent Excitonic Properties and Dynamics in 2D Heterostructures consisting of Boron Nitride and Monolayer or fewlayer Tungsten Diselenide*, Proc. SPIE 10639, Micro- and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications X, 106390V (2018)

\*diese Autoren haben zu gleichen Teilen beigetragen.

## Beiträge auf Konferenzen und Seminaren

- **J. Kuhnert**, K. Kolata, T. Breuer, G. Witte und S. Chatterjee, *Polarization-resolved Absorption of Perfluoropentacene*, DPG Frühjahrstagung Sektion Kondensierte Materie, Regensburg 2013
- **J. Kuhnert**, P. Ludewig, K. Volz und S. Chatterjee, *Photo-modulated reflection spectroscopy of Ga(AsBi) bulk and quantum well structures*, DPG Frühjahrstagung Sektion Kondensierte Materie, Dresden 2014
- **J. Kuhnert**, P. Ludewig, K. Volz und S. Chatterjee, *Photo-modulated reflection and temperature-dependent photoluminescence studies of Ga(AsBi) bulk and quantum well structures*, San Sebastián 2015
- **J. Kuhnert**, *Optical Spectroscopy on Phthalocyanines*, Hirschegg 2015
- **J. Kuhnert**, M. Kothe, W. Heimbrodt und G. Witte, *Orientation Controlled Growth of Metal Phthalocyanines and their Optical Characterization*, DPG Frühjahrstagung Sektion Kondensierte Materie, Berlin 2015
- **J. Kuhnert**, S. Schmitt, A. Rahimi-Iman, A. Velauthapillai, W. Heimbrodt, *Magnetic-field dependent photoluminescence measurements of WS<sub>2</sub> monolayers*, DPG Frühjahrstagung Sektion Kondensierte Materie, Regensburg 2016
- **J. Kuhnert**, A. Rahimi-Iman, W. Heimbrodt, *Photoluminescence measurements of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> monolayer in magnetic fields up to 7 Tesla*, Intl. Conference on Internal Interfaces, Marburg 2016
- **J. Kuhnert**, S. Schmitt, A. Rahimi-Iman, W. Heimbrodt, *G-factor determination of excitonic states in WS<sub>2</sub> monolayers*, DPG Frühjahrstagung Sektion Kondensierte Materie, Dresden 2017
- **J. Kuhnert**, S. Schmitt, A. Rahimi-Iman, W. Heimbrodt, *G-factor determination of excitonic states in WS<sub>2</sub> monolayers*, Materialforschungstag Mittelhessen, Gießen 2017
- **J. Kuhnert**, L. M. Schneider, S. Lippert, S. Schmitt, O. Ajayi, D. Renaud, Y. Duck Kim, W. Heimbrodt, J. C. Hone und A. Rahimi-Iman, *The impact of the substrate material on the optical properties of 2D WSe<sub>2</sub> monolayers*, DPG Frühjahrstagung Sektion Kondensierte Materie, Berlin 2018
- **J. Kuhnert**, L. M. Schneider, S. Lippert, D. Renaud, O. Ajayi, Y. Duck Kim, W. Heimbrodt, J. C. Hone und A. Rahimi-Iman, *The influence of hBN on the pump-dependent time-evolution of monolayer photoluminescence in WSe<sub>2</sub>*, CLEO Laser Science to Photonic Applications, San José 2018

# Wissenschaftlicher Werdegang

Dieses Kapitel enthält persönliche Daten und ist deshalb nicht Bestandteil der Online-Veröffentlichung.





# Danksagung

Zum Schluss meiner Arbeit möchte ich mich an dieser Stelle ganz herzlich bei allen Personen bedanken, die mich beim Erstellen dieser Arbeit die letzten Jahre über in jeglicher Form unterstützt haben.

Als erstes geht mein größter Dank an Prof. Dr. Wolfram Heimbrodt, der mir diese Arbeit in der Arbeitsgruppe „Experimentelle Halbleiterphysik“ ermöglicht hat. Außerdem danke ich ihm für die vielen experimentellen Tipps und Tricks und das vermittelte physikalische Fachwissen.

Bei Herr Prof. Dr. Heinz Jänsch bedanke ich mich für die Bereitschaft zur Zweitkorrektur der Arbeit.

Des Weiteren möchte ich mich bei allen vergangenen und aktuellen Mitgliedern der Arbeitsgruppe für ihre stete Hilfsbereitschaft und das angenehme Labor- und Büroklima und so manchen lustigen Film- oder Fußballabend bedanken. Nicht zu vergessen auch die amüsanten AG-Ausflüge und AG-Weihnachtsessen.

Bei Mikko Wilhelm und Sebastian Gies möchte ich mich für die vielen geselligen Bürotage, und die stete Bereitschaft, über physikalische Probleme zu fachsimpeln, bedanken.

Bei Maximilian Schneider bedanke ich mich für die gute und enge Zusammenarbeit, sowohl im Labor als auch beim Anfertigen der Manuskripte für Veröffentlichungen.

Arash Rahimi-Iman danke ich für die vielen Diskussionen über Material und Proben und das Planen der anstehenden Messungen und Manuskripte. Außerdem danke ich ihm für das Beschaffen und Zurverfügungstellen der Proben.

Bei den Entwicklern von „Hedgewars“ bedanke ich mich für das Bereitstellen einer lustigen und interaktiven Pausenüberbrückung mit hohem Spaßfaktor.

Der Feinmechanikwerkstatt danke ich für die schnellen individuellen Lösungen so mancher experimenteller Probleme.

Ebenso danke ich der Elektronikwerkstatt, die man stets zu Hilfe ziehen konnte und die für jedes Problem eine passende Lösung finden.

Einen herzlichen Dank auch an meine Eltern für alles, was sie für mich getan haben und ohne deren Hilfe mir dieses Studium und der Weg bis zur Promotion nie ermöglicht worden wäre.

Abschließend bedanke ich mich bei meinem Schatz Natalie für ihre ununterbrochene Unterstützung und für alles, was sie für mich getan hat. Ich liebe dich! Weltreise wir kommen!

